

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**AROMATİK BİTKİLERDEN UÇUCU YAĞ ÜRETİMİ İÇİN BUHAR
DİSTİLASYONU OPTİMİZASYONU**

Seda ÇEVİK

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2021**

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

AROMATİK BİTKİLERDEN UÇUCU YAĞ ÜRETİMİ İÇİN BUHAR DİSTİLYASYONU OPTİMİZASYONU

Seda ÇEVİK

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç Dr. Suna ERTUNÇ

Çalışmada, ülkemizde doğal olarak yetişmesi, yetiştirilmesinin devletçe desteklenmesi, aynı yöntemle yağlarının üretilmesi sebebiyle adaçayı, defne, lavanta ve rezeneden buhar distilasyonu ile uçucu yağ üretilmiştir. Öncelikle lavanta (*Lavandula angustifolia*) için maksimum üretim verimi ve ana etken madde içeriği elde etmek üzere optimum işletme koşulları belirlenmiştir. Her bir bitkinin uçucu yağlarındaki ana etken madde göz önünde bulundurulmuştur (lavantada linalool, adaçayı ve defnede 1,8-cineole, rezenede trans-anethole). Ortogonal Faktöriyel Deney Tasarımıyla bitki ve su miktarının, işletim sıcaklığının ve süresinin, verime ve etken madde içeriğine etkisi incelenmiştir. Belirlenen optimum koşullarda adaçayı (*Salvia officinalis*), defne (*Laurus nobilis*), ve rezeneden (*Foeniculum vulgare*) uçucu yağ üretilerek verim ve etken madde içeriği literatürdeki sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Uçucu yağın verimi ve bileşimi, üretim koşullarıyla değiştiğinden lavantadan su distilasyonu ve buhar distilasyonu ile yapılan uçucu yağ üretimleri karşılaştırılmış, buhar distilasyonu için verim ve uçucu yağ içeriğinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. İşletme koşullarının inceleme aralığını belirlemek üzere sistem kısıtlamaları ve literatürdeki sonuçlar değerlendirilmiştir. Deney tasarımına dayalı optimizasyon sonuçlarına göre bitki miktarı ve işletim sıcaklığı azaldıkça verimin; su miktarı azaldıkça etken madde içeriğinin arttığı belirlenmiştir. Her iki yanıt değişkenini maksimum yapan optimum koşullar 10 g bitki, 500 mL su, 50°C ve 3 sa olarak belirlenmiş ve bu koşullarda verim %66.7 (v/v) ve etken madde içeriği %45.1 olarak elde edilmiştir. Belirlenen optimum koşullarda buhar distilasyonu ile adaçayı, defne ve rezeneden 3 tekrarlı uçucu yağ üretimi gerçekleştirilmiş, verim değerleri sırasıyla; %65.5±10.3, %49.6±12.3 ve %41.7±23.9; etken madde içerikleri ise; %27.8±1.1, %17.5±4.4 ve %84.6±11.0'dır. Sonuçlar değerlendirildiğinde; maksimum verim adaçayı ve lavanta, maksimum etken madde içeriği adaçayı, lavanta ve rezene için bulunmuştur.

Mart 2021, 121 sayfa

Anahtar Kelimeler: Uçucu yağ, aromatik bitki, adaçayı, defne, lavanta, rezene, optimizasyon, buhar distilasyonu

ABSTRACT

Master Thesis

OPTIMIZATION OF STEAM DISTILLATION FOR ESSENTIAL OIL PRODUCTION FROM AROMATIC PLANTS

Seda ÇEVİK

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Suna ERTUNÇ

In the study, essential oil was produced by steam distillation from sage, laurel, lavender and fennel due to the fact that it grows naturally in our country, its cultivation is supported by the state, and its oils are produced with the same method. First of all, optimum operating conditions were determined for lavender (*Lavandula angustifolia*) to obtain maximum production yield and main active ingredient content. The main active ingredient in the essential oils of each plant has been considered (linalool in lavender, 1,8-cineole in sage and laurel, trans-anethole in fennel). With the Orthogonal Factorial Experiment Design, the effect of plant and water amount, operating temperature and time on yield and active ingredient content was investigated. Yield and active ingredient content for produced essential oils from sage (*Salvia officinalis*), laurel (*Laurus nobilis*), and fennel (*Foeniculum vulgare*) under specified optimum conditions were compared with the results given in the literature. Since the yield and composition of the essential oil changes with the production conditions, the essential oil productions made by water distillation and steam distillation from lavender were compared and it was determined that the yield and essential oil content were higher for steam distillation. System constraints and the results in the literature were evaluated to determine the examination range of operating conditions. According to the optimization results based on experimental design, as the plant amount and operating temperature decreased, the yield increased and as the amount of water decreased, the active ingredient content increased. Optimum conditions that maximize both response variables were determined as 10g plant, 500 mL water, 50°C and 3 h, and under these conditions, the yield was 66.7% (v / v) and the active ingredient content was 45.1%. At the determined optimum conditions essential oil was produced from sage, laurel and fennel in 3 replications by steam distillation. The yield values for these plants were respectively; 65.5±10.3%, 49.6±12.3% and 41.7± 23.9%; active ingredient contents; 27.8±1.1%, 17.5±4.4% and 84.6±11.0%. When the results are evaluated; The maximum yield was obtained for sage and lavender, the maximum active ingredient content for sage, lavender and fennel.

March 2021, 121 pages

Key Words: Essential oil, aromatic plant, sage, laurel, lavender, fennel, optimization, steam distillation

TEŞEKKÜR

Çalışmalarında beni sadece bir öğrencisi olarak görmeyip evladı gibi benimseyen; her daim yanımda olduğunu hissettiren ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen; tecrübeleriyle çalışmalarında ve hayatımda yolumu aydınlatan, ne zaman düşsem hemen hissedip çözüm bulan ve şu anki ben olmamı sağlayanlardan biri olan, varlığının hep hayatımda olmasını dilediğim biricik danışmanım Doç. Dr. Suna ERTUNÇ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarımı gerçekleştirmemde çok büyük emeği olan, cihazlarını ve malzemelerini çalışmalarına benimle paylaşan, bana her daim yardımcı olan, analiz metotlarını oturturken umutsuzluklarıma çare bulan, yaşadığım olumsuzluklarda her daim yeni bir çözümü olan gönlü güzel, kendi güzel canım hocam Dr. Öğr. Üyesi Nilüfer VURAL'a kocaman teşekkürlerimi sunarım.

Çalışma ortamına getirdiği neşesi ve enerjisiyle hep yanımda olan, bana farklı bakış açıları kazandıran minik sohbetlerimizin baş kahramanı Prof. Dr. Bülent AKAY'a teşekkür ederim. Bana hayata pozitif enerjiyle bakmayı aşılayan, laboratuvarında birlikte olamasak da hem manevi hem bilimsel desteğini esirgemeyen, güler yüzü beni sıcacık yapan Arş. Gör. Dr. Zeynep YILMAZER HİTİT'e çok teşekkür ederim.

Laboratuvarında birlikte çalıştığım, çoğu zaman ailemden bile daha fazla vakit geçirdiğim, çalışmalarına yardımcı olan canım arkadaşlarım Fatma KARSLIOĞLU, Gamze UZUNKÖYLÜ ve Simay ÖZKAYA'ya; motive edici konuşmaları ve yaptığı kahvelerle yanımda olan Didem DEĞİRMENBAŞI BAY'a teşekkürü bir borç bilirim. Her türlü kahrımı çeken, desteklerini her anlamda bana hissettiren, tüm bunların yanında bir de beni motive eden ve hep arkamda, yanımda, yöremde olduğunu bildiğim Ufuk USTA'ya çok çok teşekkür ederim.

Hayatımın her döneminde maddi manevi desteklerini hiç eksik etmeyen, can sıkıntılarında bir kere bile of demeyen, göz bebeğimden umutsuzluğumu fark edip sonsuz destek veren, yaptığım her işte, attığım her adımda birlikte yürüdüğüm canım babam Niyazi ÇEVİK'e, benim can yoldaşım, arkadaşım, her şeyim annem Nuray ÇEVİK'e, bir tanecik kardeşim, can parçam Kadir Yiğit ÇEVİK'e sonsuz teşekkür ederim. Varlığınıza minnettarım, sizleri çok seviyorum.

Seda ÇEVİK
Ankara, Mart 2021

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI

ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ	5
2.1 Kuramsal Temeller	5
2.1.1 Tıbbi ve aromatik bitkiler	6
2.1.2 Tıbbi ve aromatik bitkilerin tarihçesi	7
2.1.3 Dünyada ve Türkiye’de tıbbi ve aromatik bitkiler	8
2.1.4 İnsan ve bitki arasındaki ilişki.....	12
2.1.5 Bitkiler ve uçucu yağlar	16
2.1.6 Tez kapsamında çalışılan bitkiler	43
2.2. Kaynak Özetleri	53
2.2.1 Uçucu yağ üretimine ilişkin kaynak özetleri	53
2.2.2 Optimizasyona ilişkin kaynak özetleri	58
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	63
3.1 Materyal	63
3.2 Yöntem	65
3.2.1 Uçucu yağ üretimi yöntemi ve uygulama şeklinin belirlenmesi	65
3.2.2 İşletme koşullarının inceleme aralığının belirlenmesi	66
3.2.3 Buhar distilasyonuyla uçucu yağ üretiminde optimum koşulların belirlenmesi	68
3.2.4 GC analizi	70
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	72
4.1 Etken Madde Standartlarının Analiz Sonuçları	72
4.2 İşletme Koşullarının İnceleme Aralığının Belirlenmesi Amacıyla Yapılan.....	74

Deneylerin Sonuçları.....	74
4.3 İstatistiksel Deneyisel Çalışma Sonuçları.....	75
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	83
KAYNAKLAR	90
EKLER.....	104
EK 1 Deneyisel çalışmalarda kullanılan Gooch krozeler ve kolondaki yerleşimi..	105
EK 2 Sıcaklık profili ve tasarım deneylerinde üretilen uçucu yağların çözeltileri	106
EK 3 Tekrarlı deneyler için hazırlanan bitki materyalleri	107
ÖZGEÇMİŞ.....	108



SİMGELER DİZİNİ

psi	Basınç
dk	Dakika
da	Dekar
ϵ	Dielektrik sabiti
GHz	Gigahertz
g	Gram
CO ₂	Karbondioksit
kg	Kilogram
kHz	Kilohertz
kPa	Kilopaskal
L	Litre
MPa	Megapaskal
μ L	Mikrolitre
mL	Mililitre
mm	Milimetre
sa	Saat
°C	Santigrat derece
cm	Santimetre
ρ	Yoğunluk

Kısaltmalar

DPPH	2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl
AIDS	Acquired Immune Deficiency Syndrome
AB	Avrupa Birliği
PSE	Basınçlandırılmış Çözücü Ekstraksiyonu
BSE	Basınçlı Çözücü Ekstraksiyonu
BBD	Box-Benkhen Tasarımı
SD	Buhar Distilasyonu
SE	Çözücü Ekstraksiyonu
DLLME	Dispersive Liquid-Liquid Microextraction
DSÖ	Dünya Sağlık Örgütü
EFSA	European Food Safety Administration
FFD	Farmakognozi ve Fitoterapi Derneği
IPR	Fikri Mülkiyet Hakkı
FID	Flame Ionization Dedector
FDA	Food Drug Administration
GC/MS	Gaz Kromatografisi/Kütle Spektrometrisi
ASE	Hızlandırılmış Çözücü Ekstraksiyonu
HD	Hidrodistilasyon
HIV	Human Immunodeficiency Virus
IPARD	Instrument for Pre-Accession Assistance Rural Development
ITU	İyi Tarım Uygulamaları
MAC	Medicinal Aromatic Crops

MAP	Medicinal Aromatic Plants
CCD	Merkezi Kompozit Tasarım
MSDf	Mikrodalga Buhar Difüzyonu
ME	Mikrodalga Ekstraksiyonu
MÖ	Milattan Önce
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
LC	Sıvı Kromatografisi
SDE	Simultane Distilasyon-Ekstraksiyon
STK	Sivil Toplum Kuruluşu
SPME	Solid Phase Micro Extraction
SbKSE	Subkritik Su Ekstraksiyonu
SFE	Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu
ISSC	Sürdürülebilir Yabani Toplama
TKDK	Tarımsal Kalkınmayı Destekleme Kurumu
TBMM	Türkiye Büyük Millet Meclisi
TÜİK	Türkiye İstatistik Kurumu
NCI	Ulusal Kanser Enstitüsü
VD	Vakum Distilasyonu
WHO	World Health Organization
HPLC	Yüksek Performans Sıvı Kromatografisi
RSM	Yüzey Yanıt Metodolojisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2. 1 Basit distilasyon düzeneği	20
Şekil 2. 2 Su distilasyonunda kullanılan Clevenger cihazı	21
Şekil 2. 3 Sabinanhidratasetat'ta oluşan ısıl degradedasyon	22
Şekil 2. 4 Buhar distilasyonu düzeneği	22
Şekil 2. 5 Vakum distilasyonu düzeneği	23
Şekil 2. 6 Mikrodalga destekli hidrodifüzyon düzeneği	23
Şekil 2. 7 BSE cihazı.....	26
Şekil 2. 8 Adaçayı, defne, lavanta ve rezene yağlarında bulunan ana etken maddeler...	40
Şekil 2. 9 Tez kapsamında çalışılan bitkiler.....	44
Şekil 2. 10 Ülkemizde adaçayının en çok yetiştiği bölge haritası	45
Şekil 2. 11 Adaçayı (<i>S. officinalis</i>) yağı	45
Şekil 2. 12 Ülkemizde defnenin en çok yetiştiği bölge haritası.....	46
Şekil 2. 13 Defne (<i>L. nobilis</i>) yağı.....	47
Şekil 2. 14 Ülkemizde lavantanın en çok yetiştiği bölge haritası	48
Şekil 2. 15 Lavanta (<i>L. angustifolia</i>) yağı.....	48
Şekil 2. 16 Ülkemizde lavantanın en çok yetiştiği bölge haritası	50
Şekil 2. 17 Rezene (<i>F. vulgare</i>) yağı-.....	50
Şekil 3. 1 Tez çalışması boyunca kullanılan buhar distilasyonu sistemi	64
Şekil 3. 2 Su distilasyonu sistemi.....	64
Şekil 3. 3 Gaz kromatografi cihazı.....	70
Şekil 4. 1 1,8-cineole standardına ait GC kromatogramı	72
Şekil 4. 2 linalool standardına ait GC kromatogramı.....	73
Şekil 4. 3 trans-anethole standardına ait GC kromatogramı	73

Şekil 4. 4 İşletme koşullarının inceleme aralığının belirlenmesi amacıyla yapılan 18...	73
Şekil 4. 5 Hata terimlerinin normal dağılım grafiği.....	78
Şekil 4. 6 Gerçek değerlere karşı tahmin edilen değerler grafiği.....	79
Şekil 4. 7 Hata terimlerine karşı tahmin edilen terimler grafiği	79
Şekil 4. 8 Hata terimlerinin normal dağılım grafiği.....	81
Şekil 4. 9 Gerçek değerlere karşı tahmin edilen değerler grafiği.....	81
Şekil 4. 10 Hata terimlerine karşı tahmin edilen terimler grafiği	82



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2. 1 Bazı bileşenler ve bunların tıbbi etkileri	15
Çizelge 2. 2 Parfümeri, eczacılık vb. alanlarda kullanılan adaçayı, defne, lavanta ve ...	52
Çizelge 2. 3 Uçucu yağ üretimine ilişkin kaynak özetleri tablosu	58
Çizelge 2. 4 Optimizasyona ilişkin kaynak özetleri tablosu	62
Çizelge 3. 1 İşletme koşullarının inceleme aralığının belirlenmesi amacıyla.....	67
Çizelge 3. 2 Deney tasarım matrisinde bulunan faktörler ve seviyeleri	69
Çizelge 3. 3 Ortogonal faktöriyel deney tasarımı matrisi	69
Çizelge 4. 1 Standart madde adları ve kalma süreleri	72
Çizelge 4. 2 İşletme koşullarının inceleme aralığının belirlenmesi amacıyla.....	74
Çizelge 4. 3 Optimizasyon deneyleri sonuçları	75
Çizelge 4. 4 Buhar distilasyonu ile lavantadan uçucu yağ üretiminde üretim verimi için	76
Çizelge 4. 5 Buhar distilasyonu ile lavantadan uçucu yağ üretiminde üretim verimi için	77
Çizelge 4. 6 Buhar distilasyonu ile lavantadan uçucu yağ üretiminde ana etken madde	79
Çizelge 4. 7 Buhar distilasyonu için belirlenen optimum koşullarda adaçayı, defne ve	82

1. GİRİŞ

Sağlıkla ilgili çalışmaların günümüzde son derece hız kazanması ve artan farkındalıkla beraber organik, doğal, saf ve katkısız olana yönelim artmıştır. Günümüzde insanların doğal ve organik olana dönme çabasıyla birlikte uçucu yağlara olan ilgi de sürekli olarak artmaya devam etmektedir. Tıbbi ve aromatik bitkiler ve bu materyallerden üretilen uçucu yağlardan, fazlaca uzun zamanlardan bu yana özellikle tedavi ve şifa amaçlı, gıda endüstrisinde koruyucu ve aroma verici olarak yararlanılmaktadır. Gelişen ve değişen teknolojiyle beraber kullanımı gittikçe artan yapay katkı maddelerinin tıbbi olarak birçok yan etkisinin bilimsel olarak ortaya konmuş olması ve mikrop, virüs gibi organizmaların sentetik antibiyotik, antifungallara karşı direnç oluşturması gibi sebepler, tıbbi ve aromatik bitkilerin ve bunların ürünleri olan uçucu yağ ve özütlerin kullanımını tekrar ön plana çıkararak, bunların özellikle insan yaşamını doğrudan etkileyen alanlarda (gıda, organik tarım uygulamaları, tıp) kullanımının geliştirilmesi ve yaygınlaştırılması üzerine yapılan çalışmaları hızlandırmıştır. Uçucu yağların anti- etkilerine (mutajenik, mikrobiyal, biyotik, fungal, alerjenik) yönelik yapılan araştırma sonuçları çoğunlukla olumludur. Bu sayede uçucu yağ ve özüt kullanımı alternatif ve etkili bir çözüm yolu olarak kabul edilmektedir. Uçucu yağların birçoğunda mutajenik etki gözlenmemesi, bu yağların pek çok sentetik katkı maddesi yerine geçebilecek potansiyel bir kaynak olduğunu kanıtlamaktadır (Bayaz 2014).

Uçucu yağlar, tıbbi ve aromatik bitkilerden farklı yöntemler ile üretilen, genellikle oda sıcaklığında sıvı formda olan, keskin kokuya sahip ve içerisinde onlarca aktif bileşenin bulunduğu karışımlardır. EFSA (European Food Safety Administration) ve FDA (Food Drug Administration) tarafından onaylanmış materyallerdir. Oda sıcaklığında bile iz bırakmadan uçabildiklerinden "uçucu yağ", hoş kokulu olmaları ve parfüm endüstrisinin temeli olmaları sebebiyle "esans" gibi farklı adları mevcuttur.

Tıbbi ve aromatik bitkiler; yaprak, sap, yumru, tohum, kabuk, meyve, çiçek, kök, rizom (köksap) gibi organların birinde, birkaç tanesinde ya da tamamında farmakolojik aktivite gösteren ikincil metabolitleri (biyoaktif madde) barındıran ve bu sayede gıda, aroma, farmasötik, kozmetik vb. amaçlar için kullanılabilen bitkileri belirtmektedir. Uçucu

yağlar, Türkiye’de olduğu gibi, tarım temelli endüstrilerin önemli bir ürünüdür. İkincil metabolitlerin belirlenebilmesi için yapılan fitokimyasal analizler, özellikle ilaç ve kozmetik endüstrilerinde geniş yeri olan uçucu yağların aktif bileşenlerinin nitel olarak belirlenebilmesini sağlamıştır. Bilhassa geniş bir aralıkta olan antimikrobiyal aktiviteleri sebebiyle uçucu yağlara ve bileşenlerine olan ilgi artmaktadır (Grumezescu 2017).

Ülkemiz florası uçucu yağ bitkileri açısından oldukça cömerttir. Bir uçucu yağın üretiminde karar verme ve uygulama süreçlerinin doğru planlanması uçucu yağın en etkin şekilde kullanımını direkt olarak etkilemektedir. Katma değeri yüksek olan bu ürünleri elde etmek için karar verilmesi ve yapılması gerekenlerin birkaç başlık altında incelenmesi gerekmektedir. Bunlar; kullanım alanı açısından hangi sektörde kullanılacağına göre bileşiminin önemine, bitki materyali açısından öncelik olarak ülkemiz coğrafyasında yetişebilme özelliğine sahip olması ve dolayısıyla kolay ulaşılabilirliğine, bunlardan sonra elde etme yönteminin ekonomik, yeşil kimyaya ve bitki materyalinin hangi kısmının kullanılacağına göre uygun olmasına dikkatli bir şekilde karar vermek ve elde edilen uçucu yağın sektörel kullanımında sağlığa olan etkilerinin belirlenmesi için analizini yapmaktır.

Uçucu yağların üretildikleri kaynaklara, üretim yöntemlerine, çevresel faktörlere göre bileşimi değişkenlik arz ettiği gibi etkili oldukları kullanım alanları da değişiklik göstermektedir. Örneğin; lavanta yağı yatıştırıcı özelliği sayesinde stres ve anksiyete tedavisinde kullanılırken, adaçayı yağı antiseptik ve antimikrobiyal özelliği sayesinde dermatolojik (cilt) problemlerde kullanılmaktadır. Antispazmodik özelliği sayesinde kardiyovasküler sistem bozukluklarında defne yağı kullanılırken, antienflamatuar özelliği sayesinde yara tedavisinde rezene yağı kullanılmaktadır. Bu kullanımlar sadece birer örnek olup gebelerde süt salgılanmasına yardımcı olmasından, kanser tedavisinde hücre yenilenmesini teşvik etmesine kadar geniş bir kullanım yelpazesi vardır. Bu varyeteyi sağlayan ise her biri bambaşka alanlarda bambaşka iyileştirici özellikleri olan etken maddeleri içermesidir. Hem sağlığa olumlu yöndeki tesirlerinin fazlalığı, hem de ekonomik teminlerinden dolayı bu tez çalışması kapsamında uçucu yağ üretilecek bitkisel kaynaklar olarak adaçayı (*Salvia officinalis*) ve defne (*Laurus nobilis*) yaprakları, lavanta (*Lavandula angustifolia*) çiçekleri ve rezene (*Foeniculum vulgare*) tohumları

kullanılmıştır. Bu bitkilerin Türkiye’de aynı bölgede yetişmeleri, üretiminin teşviki için devlet desteği verilmesi, aynı yöntem kullanılarak yağlarının üretilmesi ve elde edilen yağların kullanım alanlarının birbirine benzemesi bu bitkilerin seçiminde önemli kriterler olmuştur.

Uçucu yağların özellikleri, üretildikleri bitkisel kaynaklar ile ilgili tüm durum ve koşullara ciddi bir biçimde bağlıdır. Bu özellikler bitkilerin yetiştiği bölge, yetiştirilme koşulları, hasat koşulları, toplanma koşulları, depolanma koşulları ve kuru veya taze bitki kullanımı gibi üretim öncesi faktörler olduğu gibi, bitki materyalinden yağ üretimi için kullanılan yöntem ve koşulları da üretim esnasında etkili olan faktörlerdir. Bu tez çalışmasında bitki materyali olarak aktardan kuru halde satın alınan adaçayı ve defne yaprakları, lavanta çiçekleri ve rezene tohumları kullanıldığı için üretim öncesi değil, üretim ile alakalı faktörlere karar verilmesi çok büyük önem taşımaktadır.

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, çeşitli bitkisel kaynaklardan farklı yöntemlerle elde edilen uçucu yağın üretiminde verimin ve bileşimin değiştiğinden hareketle, ülkemizde doğal olarak yetişen, yetiştirilmesi Tarım ve Orman Bakanlığı tarafından desteklenen ve aynı yöntemle yağları elde edilebilen adaçayı, defne, lavanta ve rezene bitkilerinden buhar distilasyonu yöntemiyle maksimum üretim verimini ve ana etken madde içeriğini elde etmek üzere optimum işletme koşullarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

Öncelikle bitki materyali olarak *L. angustifolia* kullanılarak çeşitli denemelerle su distilasyonu ve buhar distilasyonu yöntemleri karşılaştırılmış, buhar distilasyonu yönteminde verimin ve ana etken madde içeriğinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bir sonraki aşamada ise ön işlem (sonikasyon) uygulamasının ve buhar distilasyonu yönteminde bitki materyallerini kolona yükleme şekli için kullanılan materyallerin üretim verimine etkisi incelenmiştir. Sonikasyonun lavanta için yapılan denemelerinde verimde ve ana etken madde içeriğinde olumsuz bir etkiye yol açtığı görülmüştür. Distilasyon kolonuna bitki yüklemek için kullanılan materyallerden biri olan filtre kağıdının üretilen uçucu yağda kayba sebep olduğu, bu nedenle verimi düşürdüğü belirlenmiştir. Gooch krozeler kademe için kullanıldığında ise verimde negatif yönde bir etki gözlenmemiştir.

Çalışmanın sonraki basamağında buhar distilasyonu işletiminde çalışma aralıklarının belirlenmesi amacıyla işletme sıcaklığı için 50 ve 100°C noktaları, işletme süresi için 45 dk-180 dk aralığı belirlenerek bir deney seti oluşturulmuş, böylece işletme koşullarının inceleme aralığının belirlenmesi amaçlanmıştır. Verim ve etken madde konsantrasyonu için yapılan incelemeler sonucunda, işletme sıcaklığı en düşük 50°C, en yüksek 100°C; işletme süresi en düşük 2 sa en yüksek 3 sa olarak yapılması uygun bulunarak çalışmalar bu kapsamda yürütülmüştür.

Üretim verimi ve etken madde içeriğine bitki ve su miktarı, işletme sıcaklığı ve süresinin etkilerini incelemek üzere deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla; birkaç farklı yöntem kullanılarak tasarım denenmiş fakat proses değişkenlerinin (faktörler) kategorik olması nedeniyle deneysel tasarıma dayalı bir istatistiksel optimizasyon metodu olan Ortogonal Faktöriyel Tasarım (Orthogonal Factorial Design) kullanılarak tasarım yapılmıştır. Üretim verimi ve ana etken madde içeriğinin çıktı değişkenleri olduğu süreçte optimal bitki ve su miktarı, işletim sıcaklığı ve süresi belirlenmiştir. Yapılan çok amaçlı optimizasyon çalışmasında tasarım deneylerinin sonuçlarına bakıldığında; en yüksek verim ve etken madde içeriği 10 g bitki, 500 mL su, 50°C işletim sıcaklığı ve 3 sa işletim süresinde belirlenmiştir.

Çalışmanın son adımında deney tasarımı sonucu belirlenen optimum koşulda diğer 3 bitki materyaliyle (adaçayı, defne ve rezene) 3 tekrarlı olarak yürütülen deneyler için de üretim verimi ve ana etken madde içerikleri incelenmiştir.

Dört farklı bitkisel kaynaktan buhar distilasyonu yöntemiyle üretilen uçucu yağların GC analizleri yapılmıştır. Bu analizlerde ana etken madde standartlarına ait kalma süreleri (retention time) ile deneysel çalışmalardan elde edilen uçucu yağların kalma süreleri karşılaştırılarak, ana etken madde tanımlaması yapılmış ve içeriği belirlenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Kuramsal Temeller

Birçok bitki türü gıda kaynağı olmasının yanı sıra, gıda dışı sanayi ürünlerinin kaynağı olarak da kullanılmaktadır. Yağ, karbonhidrat ve lif gibi malzemeler çeşitli materyallerden üretilir ve bitkilerde diğerlerine oranla daha yüksek düzeylerde olan birincil metabolitleri içerir. Bu tarz ürünler büyük ölçekte yetiştirilir. Bir başka kullanımı ise sektörel bazlı ürünlerde, biyokütle üretimi için bir enerji kaynağı özelliği taşımaktadır. Birçok bitki, özel ürünlerin veya ince kimyasalların eldesinde kullanılan ikincil metabolitleri için yetiştirilir. Bu endüstrideki ürünler ise daha küçük alanlarda yetiştirilmektedir. Maliyeti düşük olan bu ürünler katma değeri yüksek ürünlere dönüştürülmektedir.

Parfümeri ve eczacılıkta, çeşitli karakteristik özelliklerinden yararlanılan bitkiler, AB'de (Avrupa Birliği) tıbbi ve aromatik bitkiler (MAP'ler) olarak tanımlanmaktadır (Lubbe ve Verpoorte 2011). MAP olarak tanımlanan bitkilerin birçoğu kozmetik amaçlı da kullanılmaktadır. Böylelikle tıbbi, aromatik ve kozmetik (MAC) ifadesi bu bitkileri daha iyi tanımlamaktadır (Slikkerveer 2006). Bitkilerden endüstriyel ürün ve ince kimyasal eldesi açısından MAP ve MAC olarak tanımlanan bazı bitkiler boya, renklendirici ve bitki koruma ürünlerinin eldesinde de kullanılabilir.

Aşağıdaki özel malzemeler bitkilerden elde edilebilir:

- Uçucu yağlar
- İlaç
- Bitki bazlı sağlık ürünleri
- Renk vericiler ve boyalar
- Kişisel bakım ve kozmetik ürünleri
- Aroma vericiler ve katkı maddeleri
- Ara ürünler

2.1.1 Tıbbi ve aromatik bitkiler

Bitkilerin geri dönüşüne paralel olarak tüm dünyada bitkisel rönesans yaşanmaktadır. Günümüzde bitki bazlı ürünler, çevreye ve insana zararlı kabul edilen sentetik maddelerin aksine emniyetin sembolü olmaktadır. Bitkiler asırlardır tıbbi, aromatik ve lezzet verici nitelikleri taşıdıkları için kullanılsa da modern çağla beraber suni ürünler bir süre de olsa da revaçta olmuştur. Sonraki süreçte ise zararlı etkilerinden ötürü sentetiklere olan bağımlılığın azalmasıyla birlikte insanlar yapay olandan kaçmaya başlamış, doğaya dönerek alternatif arayışına girmiştir.

Tıbbi ve aromatik bitki mefhumu keskin sınırlar çizmemekle birlikte aroma özelliği olan bitkileri sembolize eder; aroma sözcüğü materyalin tadı anlamına gelirken şekerli ya da kokulu anlamını da barındırmaktadır. Bu bitkiler; gıda endüstrisinin (gıda, meşrubat) farklı ürünlerini tat ve renk verme amacıyla kullanılan, yani bir ürünü keyifli hale dönüştüren malzemelerdir. Etken maddelerin karmaşıklığı, kullanım alanlarının çakışması ve bitki türü sayısının çok fazla olmasından ötürü, tıbbi ve aromatik bitkiler için keskin sınırları olan kategoriler veya sınıflandırmalar oluşturmak olası değildir. Bu sebeplerden dolayı, söz konusu bitkiler için kullanım alanlarına göre tıbbi, baharat ve uçucu yağ bitkileri isimlendirmeleri yapılmaktadır. Çoğunlukla kendilerine has özellikleri dikkate alınmaksızın basit tabirle tıbbi bitkiler olarak isimlendirilmektedir. Son yıllarda, "tıbbi ve aromatik bitkiler" terimi, çok daha geniş anlamda, kokulu içerikleri olan bitki grubunu ayırt etmek için kullanılmaktadır (Lubbe ve Verpoorte 2011).

Doğa yüz binlerce yıldır tıbbi ajanların kaynağı olmuştur, çünkü şifa yolunda bitkilere başvurma kavramı muhtemelen homo sapiens'in evrimine dayanmaktadır. İnsanların yaklaşık %80'i temel sağlık hizmetleri için geleneksel ilaçlara güvenirken, kalan %20'nin sağlık sistemlerinde şifalı bitkilerin önemli bir payı olmaya devam etmektedir. Geleneksel tıpta kısmi kullanımlarına dayanılarak, doğal bitki türlerinden de etkileyici sayıda modern ilaç izole edilmiştir. İlginçtir ki bugün bile, insanlığa tarih boyunca eşlik eden bu özel bitki grubu için gerçek bir tanımlama yapılamamıştır. Tıbbi bitkiler, geleneksel kullanımına ve literatür kayıtlarına dayanarak, doğrudan ya da dolaylı olarak

tıbbi amaçlar için kullanılabilen bitkiler olarak tanımlanmaktadır. Bu yaklaşımın temeli, bu bitkilerin, insanlar da dahil olmak üzere canlı organizmaların fizyolojik (metabolik) süreçlerini etkileyen aktif bileşenler içermesidir. Sağlığın korunması için düzgün bir temel olarak gelişmekte olan çoğu ülkede geleneksel tıp ve tıbbi bitkilerin kullanımı yaygındır. Ayrıca, sanayileşmiş toplumlarda tıbbi bitkilerin kullanımına artan güven bu bitkilerden ve diğer bitkisel materyallerden çeşitli ilaçların ve kemoterapötiklerin oluşturulmasını sağlamıştır (Inoue 2019). Dahası, bu toplumlarda, bitkisel ilaçlar küçük rahatsızlıkların tedavisinde ve artan maliyetlerinden ötürü kişisel bakımda da doğal olana yönelimle birlikte daha popüler hale gelmektedir.

Bitkilere olan talep son derece anlamlı bir büyüme göstermekte ve günümüzde birçok tıbbi bitkinin nesli tükenme veya genetik çeşitlilik kaybı ile karşı karşıya kalma riski artmaktadır. Tıbbi bitki kaynakları yapıcı kaynak yönetimi ve koruma stratejileri ile desteklenmelidir (Singab 2012).

2.1.2 Tıbbi ve aromatik bitkilerin tarihçesi

İlkel çağlardan beri insanlar bitkileri yiyerek tüketmiş ve bu sayede ilaçları tesadüfi şekilde bularak tedavi için kullanmıştır. İnsan ve tıpla ilgili tarih uzundur, Iceman Ötzi'nin Alpler'de bitkisel ilaçları kullandığı tarih MÖ 5000-3000'lere kadar dayanmaktadır. O zamandan beri de asırlar boyunca, insanoğlu deneme yanılma yoluyla bitkiler ve kullanımı ile ilgili bilgi birikimi oluşturmuştur. Aynı zamanda, olası bir sağlık sorununda kullanmak üzere bitkileri kurutarak korumayı düşünen insanlar aslında böylelikle üretime başlamıştır. Örnek olarak, esrar eski Mısır'da, haşhaş Mezopotamya'da yetiştirilmiş ve MÖ 3400'de kullanılmıştır (Pan vd. 2013). İnsanoğlu, dil becerisini geliştirdikten sonra da bitkiler ile ilgili bilgileri kaydetme yoluna gitmiştir (Inoue vd. 2019).

2.1.3 Dünyada ve Türkiye’de tıbbi ve aromatik bitkiler

Şu anda dünyada 28 binden fazla bitki türü tıbbi kullanım olarak kaydedilmiş, bunların sadece 4,478'inin bitki bazlı ilaçlarda kullanımı tıbbi yönetmeliklerde belirtilmektedir. Küresel bitkisel ilaç pazarı, doğal tıbbı olan ilgiyle beraber her geçen yıl daha fazla rağbet görmektedir. DSÖ'nün 2015 yılı tahminlerine göre, bitkisel ilaçlar için yıllık küresel pazarın 83 milyar dolar olduğu bildirilmiştir (Tandon 2016).

Yeni ilaçların geliştirilmesiyle birlikte insanların kaliteli yaşam sürmesi, tıbbi ve aromatik bitkilerin varlığının bir sonucudur. Bitki türlerinin sürdürülebilmesi ve genetik kaynakların korunması, değişen dünya koşullarında insanın öncelikli görevlerinden biridir. İklim değişikliği dünyadaki bitkiler için ciddi bir tehlikeye neden olmaktadır. Bir araştırma grubu, yedi iklim değişikliği senaryosu altında Avrupa'daki 1,350 bitki türü için bir değerlendirme yapmış, türlerin yarısından fazlasının 2080 yılına kadar tehdit altında olabileceğini belirtmiştir (Tandon 2016). Bu sebeple iklim değişikliğine karşı önlem alınması için ulusal ve küresel boyutlarda araştırmacıların disiplinler arası çalışmalarıyla kalıcı bir iş birliği çabasına ihtiyaç duyulmaktadır (Inoue vd. 2019)

Türkiye'nin konumu gereği coğrafyasının ve spesifik topoğrafya ve iklim özelliklerinin bir getirisi olarak zengin biyolojik varyeteye ev sahipliği yapmaktadır. Türkiye coğrafyasındaki 12,000'den fazla varyete ve alt tür ile 1,251 cins, 174 familyaya mensup olup, ayrıca Türkiye pek çok nebat için de gen merkezi olma özelliği taşımaktadır. Zengin nebat türü ve yelpazesi, tabiattan direkt olarak toplanan ve kültürlenme yoluyla yetiştirilen uçucu yağ bitkileri açısından büyük iktisadi potansiyel doğurmaktadır. Ülkemizde birtakım aromatik ve tıbbi bitkilerin tarımı yapılırken, bazıları ise tabiattan toplanmaktadır.

Zengin yelpaze içinde uçucu yağ üretiminde kullanılan bitkilerin yeri çok önemli olup, ülkemizde 500'e yakın türün tedavi amacıyla kullanımı bilinmektedir. Doğadan direkt olarak toplanıp, ihracat/ithalatı yapılan 347 tür mevcut, bu türlerin 104'ünün ihracatı yapılmaktadır.

Pek çok uçucu yağ bitkisinin doğada kendiliğinden yetişmesine karşın, ülkemizde çok uzun zamandır haşhaş, anason ve kimyon gibi baharatların tarımı geleneksel olarak yapılmaktadır. Buna ek olarak son zamanlarda doğada bulunan genetik referanslar kullanılarak iktisadi katkısı olan bitki türleri de bulunmaktadır. Adaçayı, defne ve kekik bitkileri buna örnek olarak verilebilir.

Akdeniz ülkeleri oldukça fazla sayıda aromatik ve tıbbi bitkinin anavatanıdır. Kekik, defne ve adaçayı yüksek bölgelerde organik şekilde yetiştirilmektedir. Bu sayede ülkemiz pek çok ülkeye kıyasla fazlasıyla avantajlı durumdadır. Bunlara ek olarak yaz mevsiminin kurak ve sıcak olması ise bu mamüllerin organik olarak yani güneşte kurutulmasına imkân vermektedir. Tüketici daha çok organik kurutmayı tercih eder. Ülkemizin Batı bölgesine has bütün çevresel etkenler dikkate alındığında, bu bitkilerin üretiminin fazlasıyla avantajı olduğu aşîkardır. Tarım ve Orman Bakanlığı, aromatik ve tıbbi bitki üretimini yaygın hale getirmek amacıyla bu bitkileri 2015 yılında ilk defa teşvik kapsamına almıştır.

Son yıllarda aromatik ve tıbbi bitkilerin yetiştirilmesinin yaygınlaşmasının başlıca nedenleri aşağıdaki şekilde sıralanabilmektedir:

- Alternatif tıpta kullanması
- Tüketicilerin özellikle son zamanlarda organik ve doğal materyallere yönelimi
- İhracatının çok olması
- Yetiştirilmesinin öteki ürünlere (pamuk, tütün) oranla daha basit ve yıllık olması
- Birim alandaki getirisinin fazlalığı
- Son yıllarda tıbbi ve aromatik bitkilere TKDK, Kırsal Kalkınma Programı ve IPARD ile teşvik kapsamında bulunması
- İTU kapsamında tıbbi ve aromatik nebat üretimi meydana getiren çiftçilere Tarım ve Orman Bakanlığı tarafınca 100 TL/dekar destek verilmesi.

Uçucu yağ bitkileri; farmakoloji, gıda, kozmetik ve hijyen ürünleri şeklinde değerlendirilmekte olup, dünya ithalat-ihracat hacmi gün geçtikçe artmaya devam etmektedir. Son 20 seneyi kapsayan süreçte tıbbi ve aromatik bitki pazarının yıllık

ortalama 60 milyar dolar paya sahip olduğu bildirilmiş ve global yıllık ilaç pazarında %20'lik paya sahiptir. Tıbbi kullanımı olan bitki bazlı ürün ve ilaçların global piyasasının, yaş alan nüfus, sıhhat ve huzur mevzusunda bilinçli tüketicisi ve tüketimin artışı ile ivmelenmiş ve son 5 yılda 90 milyar dolara ulaştığı görülmüştür.

Türkiye'de aromatik ve tıbbi bitki dış satımı yaklaşık olarak senelik 140 milyon dolar getiri sağlamaktadır. Ülkemiz özellikle defne, kimyon ve kekik vb. bitkilerin en mühim sağlayıcı ülkelerden biri olurken, kekikten 56 milyon dolar ile en büyük geliri, defneden ise 32 milyon dolar ile en büyük ikinci geliri elde etmektedir.

Türkiye florasında varlığını sürdüren aromatik ve tıbbi bitkilerin yetiştirilmesi, ticareti, çevresel balansın korunması ve bu mevzuda faaliyette bulunan kadın girişimcilerin teşvik edilmesi amacıyla TBMM'de bir inceleme komisyonu kurulmuştur.

Türkiye'nin dört yanının denizlerle vrelenmiş ve yükselteleri gereği engebeli hali, coğrafi olarak mühim bir avantaj oluşturmaktadır. şüphe olmaksızın bitki varyetesinin zenginliği de bu durumun yansımasıdır. Avrupa'da toplam yaklaşık 11,500 tür bulunurken, bunların 10,000'i yalnızca Türkiye'de ve 3,035 tanesi ise Türkiye'ye özgü denilen endemik bitkilerden oluşmaktadır. Dünyada birçok ülke bir fitocoğrafik yer özelliği taşırken, Türkiye totalde 3 ayrı fitocoğrafik yer özelliği taşımaktadır. Türkiye'deki endemik bitkilere bakıldığında, bu bitkilerin büyük bir kısmının Güney Anadolu'da olduğu görülmüştür. Bunların içinde, Antalya'da tespit edilen toplam 801 taksondan yalnızca 245 tanesi Antalya'ya has endemik bitki materyalleridir.

Aromatik ve tıbbi bitkiler ve onlardan üretilen pek çok materyal insan hayatının her bölümünde kullanım alanı bulmaktadır. İnsan için besin ve enerji sağlayarak yaşamsal değeri olmakla birlikte, başta ilaç endüstrisi olmak üzere tıp, kozmetik, kimya ve zirai koruma endüstrisinde de ham madde değeri taşımakta ve ekonomik açıdan büyük değer taşımaktadır. 250,000 bitkiden 38,000'inin tıbbi kullanımı bulunmaktadır. Gelişen ülkelerde toplumun yaklaşık %80'i sağlık için ağırlıklı ve geleneksel olarak şıfalı bitki

kullanımını sürdürmektedir. TÜİK verilerine bakıldığında Türkiye’de 628,806 dekar alana aromatik ve tıbbi nebat ekimi yapılırken, 253,269 ton rekoltesi bulunmaktadır.

Aromatik ve tıbbi nebat yetiştirme ve piyasa potansiyelini dâimi kılmak ve doğru sektörel kullanımı sağlamak için bu ürünlerin üretim miktarının ve kalitesinin yeterli düzeyi sağlaması gerekmektedir. Dünya pazarı ve ilaç endüstrisi, aktif bileşen yüzdesi ve dolayısıyla kalitesi belli bir oranı sağlayabilen ve de bu yönüyle standartlaşmış ürün talebi olmaktadır. Şimdilerde ehil oranda standartlaşmış ve kalitesel bazda iyi ürün temin edebilmek bitkisel materyallerin sadece doğadan toplanmasıyla olası değildir, bu bitkilerin periyodik şekilde seleksiyon, ıslah ve kültür çalışması yapılarak beklenen değerlere ulaştırılması zorunludur. Bazı türlerin doğadan direkt toplanması kazançlıdır ancak kalite ve standart düzeyini sağlamak her zaman olası değildir. Doğadan direkt olarak toplanan bitki materyallerinde kalitenin istenen düzeyi dâimi olarak karşılayamaması, ayrıca toplama sonrasında nakliye, işleme ve depolama şartlarının tam olarak beklentiyi karşılayamaması bu bitkilerin yetiştirilmesinin yaygınlaştırılmasını zorunlu kılmaktadır. Hem iç tüketimde kullanılan hem de dışa satımı yapılan bu bitkilerde üretim kapasitesini arttırmak ve istenen kalite düzeyinde ürünü üretebilmek için doğadan toplamaların dâimi hali sağlayabilmek ilkesine dayalı olarak endemizme zarar vermeyecek şekilde yapılması, bitki toplayanlara eğitim verilmesi, fazla talep edilen bitkilerin kültürlenmesi, kendiliğinden yetişenlerin doğaya tahribat yapılmadan vaktinde toplanması gerekmektedir. Tabiattan direkt olarak sökümlerde taşışın (katıştırma) önüne geçilebilmesi için ilgili kurum ve kuruluşların bunlarla alakalı gerekli önlemleri alması, bu bitkilerin geleceği açısından oldukça önem taşımaktadır. Bunlarla birlikte, bitkilerin sürekli bir ve bilişsiz bir şekilde doğadan toplanması doğal döngünün bozulmasına, nadir bulunan ve endemik türlerin soyunun tükenmesine ve ülkemizde önemli sorunlardan biri olan erozyonun da artmasına yol açmaktadır. Doğaya verilen zararın önlenmesi, bilinçli ve kontrollü bir biçimde toplamanın gerçekleştirilmesi, bu bitkilere kültürleme yapılmasıyla sağlanabilir. Farklı toprak ve iklim özelliklerinin bulunduğu Türkiye’de birçok bitkisel drogun organik olarak mevcut olması ve Türkiye’nin gen deposu olması bu bitkilerin kültüre alımlarını kolaylaştırmaktadır. Bu sayede, kültüre alınan bitkilerde adapte zorluğu da yaşanmayacaktır.

Dünya pazarının istediği kapasite ve kalite düzeyinde bitki üretim kapasitesinin artırılması amacıyla Tarım ve Orman Bakanlığı bir teşvik politikası yürütmektedir. Bu desteklemede 2018 yılı için İTU kapsamında dekar başına 100 TL, işletme büyüklüğüne göre 5 dekar ve altında uçucu yağ bitkisi yetiştiriciliğinde bulunan küçük işletmelere dekar başına 100 TL, gübre ve yakıt desteği için ekstra 14 TL, organik tarımla yetiştiricilik yapan çiftçilere ise 10-100 TL arası değişen teşvik ödemesi yapılmaktadır. Kırsal kalkınma ve indirimli kredi teşvikleri, bazı kamu bankaları veya kooperatiflerden azami 2 milyon TL'ye kadar kredi kullananlar için %50 indirim, 2-3 milyon TL arası kredi kullananlara %25 indirim imkânı sunmaktadır. Türkiye florasında yoğun olarak üretilen, adaptasyon sorunu çekmeyen bitkiler olarak özellikle adaçayı, biberiye, defne, fesleğen, ıhlamur, jojoba, kekik, keçiboynuzu ve safran üretimi için bu teşvikler sağlanmaktadır. Ek olarak hazine arazileri, satış bedelinin (rayiç) binde 1'i olarak belirlenen kira ücretiyle çiftçilere kiraya verilmektedir. Tarım ve Orman Bakanlığı kapsamında 1970'ten bu yana bu bitkilerle alakalı araştırma/geliştirme çalışmaları sürdürülmektedir. 2018 verilerine göre Bakanlık bünyesinde 41 adet AR-GE projesi devam etmekte, bu konuda 19'u üniversite, 6'sı özel sektör, 1'i STK ve 1'i kamu kurumunun olmak üzere totalde 27 proje desteklenmiştir. Üniversiteler, özel sektör ve kamu tarafından 51 tür ürün geliştirilmiştir.

2.1.4 İnsan ve bitki arasındaki ilişki

Tarih öncesi çağda insan hayatı şüphesiz zordu. İnsanlar, hayatta kalabilmek ve sağlıklarını koruyabilmek için enerjiye ihtiyaç duymaktaydı. Hayvan avlayarak et gibi yüksek enerjili bir yiyeceğe sahip olabilseler de rahatsızlıkları tedavi etmek için ilaçlara gerek duymaktalardı. Modern bilimde, hastalıkları tedavi edebilen bitki ve bitki özleri keşfedilmiş olsa da tarih öncesi dönemde sağlığı koruyan bileşenleri içeren bitkileri bulmak ve tanımlamak büyük bir sorundu.

MÖ 5000-3000 yıllarında Sümerler'e ait kil tabletlerde mevcut en eski tıbbi kayıtlar, insanların hastalıkları anladığını, bitkileri kullanarak sağlığın korunmasına ve iyileştirilmesine yardımcı olabildiğini göstermektedir. MÖ 3400-3100 arasında kazara öldürüldüğü düşünülen Iceman Ötzi adı verilmiş ve günümüze kadar korunmuş olan

vücutta şifalı bitkiler bulunması, insanların bu bitkilerden haberdar olduğunu düşündürmektedir.

Özellikle böcekler olmak üzere bazı hayvan türlerini yok eden bitkiler, ürettiği kimyasal bileşenlerle hayatta kalmayı başarmıştır. İnsanlar yaprak, kök veya meyve gibi bazı bitki dokularını tüketmenin daha iyi hissettirdiğini gözlemleyerek, bitkinin hangi kısmının tüketileceği konusunda seçici davranmaktadır (Inoue 2019). Zamanla, tıbbi bakım, hastalıklardan aşılara ve yeni ilaçlara, sağlık sorunlarını daha doğru teşhis ve tedavi edebilen hale evrilerek ilerlemiştir. Modern tıptaki gelişmeler insanların daha sağlıklı ve uzun yaşamasını sağlamıştır. Bitkilerden üretilen yeni ilaçlar sayesinde birçok hastalığın yenilebilmesi sağlanmıştır.

Tarih öncesinde insanlar bitkileri ve bitki bileşenlerini sadece tat ve koku gibi duyuları ile test edebilmişlerdir. Tıbbi ve aromatik bitkiler; gıda aroması, ilaç, koruyucu, süsleme, güzellik ve kişisel zevk gibi birçok alanda kullanılmıştır.

Tıbbi ve aromatik bitkiler hakkında eski çağlardan günümüze kadar gelen bilgi birikimi, nesilden nesile aktararak sağlığı ve yaşamı iyileştirmeye yönelik büyük katkılar sunmuştur. Tıbbi ve aromatik bitkiler, ihtiyaca yönelik olarak her uygarlığa ve kültüre has şekilde kullanılmıştır. Günümüze doğru geldikçe insan hareketliliğinin artmasıyla birlikte bilgi farklı yerlere ulaşmış ve malzemeler farklı bölgelere yayılmıştır. Bitki materyallerinin az olması sebebiyle, insanlar yeni bitki ve bunların büyüdüğü habitatı aramak için girişimde bulunmuştur. 18. yüzyılda bitkiler, ilaç, koruyucu ve gıda aroması olarak kabul edilmiş ve insan sağlığı için önemli maddeler keşfedilmiştir (Stojanoski 1999). Günümüzde sentezi yapılan birçok ilaç ve ilaç altyapısı bitki ekstraterlerinden faydalanılarak tasarlanmıştır. Hastalıkların tedavisi için şu anda fazlaca bitki seçeneği bulunmaktadır. Sadece modern tıpta değil, aromaterapi, ilaç ve diğer birçok tedavi için evde ve hastanede bitki kullanımı benimsenmiştir. Tıbbi ve aromatik bitkiler yeni ilaç geliştirmek, beden ve zihin tedavisi için zengin bir kaynaktır. Tıbbi ve aromatik bitkilerin varlığı, insan yaşamı için sürekli bir umuttur (Inoue 2019).

Tıbbi ve aromatik bitkilerden faydalandığından bu bitkiler insanlar için özel bir rol oynamaktadır. Kuşkusuz, bir bitkinin gıda veya ilaç olarak değerli olup olmadığını belirlemek için mevcut bitki materyalleri test edilmektedir. Hem klinik öncesi hem de klinik testler, tıbbi bitki araştırmalarının ayrılmaz bileşenleridir. Bitkilerin tıbbi özelliklerinin belirlenmesi için yapılan bu testler, kullanımları için bilimsel bir temel oluşturmakla beraber, topluma yeni, etkili ve güvenli ilaç kaynakları sağlamak için de hayati öneme sahiptir. Bu sayede, dünya çapında çeşitli bitki ve baharatlar kullanılmakta ve sağlık alanında da kullanımı geliştirilmeye devam etmektedir (Inoue 2019).

Şifalı bitkilerle şifa, insanlığın kendisi kadar eski bir olgudur. İnsan ve onun hastalıklardan kurtulmak için doğada uyuşturma özelliği bulunanı arayışı arasındaki bağlantı geçmişten gelir. Tıbbi bitki kullanımının başlangıcı, hayvanlarda olduğu gibi insanlarda da içgüdüsel (Petrovska 2012). O zamanlarda hastalıkların sebepleri ve hangi bitkinin hangi tedavi edici olarak nasıl kullanılabileceği konusunda yeterli bilgi olmadığı gerçeği düşünüldüğünde, her şey deneyime dayanmaktaydı. Zaman ilerledikçe, hangi bitkinin hangi tedavide kullanılacağı keşfedilmiş, böylece tıbbi bitki kullanımı yavaş yavaş ampirik çerçeveyi terk ederek kanıtlanabilir gerçekler üzerine kurulmaya başlanmıştır. 16. yüzyılda iatrokimyanın gelişmesine kadar, bitkiler tedavi ve profilaksi kaynağı olmuştur. Ayrıca, sentetik ilaç kullanımı sonucu artan yan etkiler, doğal ilaç kullanımını tekrar yaygın hale getirmektedir (Petrovska 2012).

Tıbbi ve aromatik bitkilerin sihirli bileşimi şimdiye kadar tıp, gıda ve aromaterapi gibi birçok alanda insana büyük faydalar sağlamış ve sağlamaya da devam etmektedir. Tıbbi ve aromatik bitkilerin en önemli faydalarından biri, bulaşıcı hastalık, kanser ve AIDS/HIV gibi birçok zor hastalığın üstesinden gelmeyi sağlamasıdır. NCI, şu anda da devam eden çeşitli iş birliği programlarında kanser ve AIDS/HIV için yeni ilaçlar ve aktif bitki kimyasalları olasılığı için tarama yapmaktadır (Toplak 2005). Halihazırda bazı bitkilerden ekstrakte edilerek kanser tedavisinde kullanılan ve ticari üretiminin yapılması için FDA onayı alınmış antikanser ilaçları bulunmaktadır (Inoue 2019).

Yüzyıllar önce, en büyük dört nehir olan Nil, Dicle-Fırat, İndus ve Sarı'nın etrafında kendine has karakteristik tıbbi olan eski uygarlıklar oluşmuştur. MÖ 2800-1700 arasında Çin'de Shen Nung tıp ve uyuşturucuyu araştırmış, geleneksel Çin tıbbının temelini oluşturmuştur. Daha sonra, Tao Hongjing şifalı bitkileri üç faza ayırmıştır: birinci faz, uzun süreli kullanım için zararsızdır; ikinci faz, toksik ve toksik olmayan bir karışımdır; üçüncü faz, hastalık tedavisi için birçok toksik bitki içerir ve uzun süreli alınması uygun değildir.

Mezopotamya'da MÖ 2600'lü yıllara ait ve en eski tıbbi metin bulunmuştur. Metinde selvi yağı, meyan kökü ve afyonun sıklıkla kullanıldığı kaydedilmiştir. MÖ 2900'den itibaren Mısır'da bulunan bir ilacın uyuşturma özelliği olduğu papirüs üzerine kaydedilmiştir. Roma tıbbi Mısır tıbbından etkilenmiş ve Hipokrat tıbbi tedaviler için yaklaşık 60 tür bitki kullanmıştır. Roma döneminin en önemli doktoru olarak adlandırılan Galenus, galenik preparatlar olarak adlandırılan farmasötik preparatlar geliştirmiş ve bunlar günümüzde bile kullanılmaktadır. İbn-i Sina, Şifa Kitabı ve Tıp Kanunu'nu yazmış, uçucu yağ ekstraksiyonunun buharla damıtılarak yapıldığını keşfetmiştir. Ayrıca geleneksel tıpta tahmini 70,000 bitki türü halen kullanılmaktadır (Inoue 2019).

İlaç endüstrisi her yıl büyümekte, özellikle Amerika Birleşik Devletleri'nde 2014 yılında ekonomiye katkısı tahmini 790 milyar dolar olmuştur. Günümüzde bitkilerden elde edilen en az 120 farklı etken madde, önemli ilaç maddesi olarak kabul edilmektedir (Toplak 2005). Bazı uçucu yağların içerdiği bileşenlerin yapısının benzersiz tıbbi etkileri **çizelge 2. 1'** de gösterilmektedir (Inoue 2019).

Çizelge 2. 1 Bazı bileşenler ve bunların tıbbi etkileri

Bileşen Grubu	Bileşen	Etki
Hidrokarbon	Pinene, limonene	Uyarıcı, antivirüs, antitümör
Alkol	Menthol, 4-terpineol, geraniol	Antimikrobiyal, sterilize edici
Aldehit	Citral, citronellal	Yatıştırıcı, antivirüs
Keton	Camphor, thujone	Hücre yenileyici, nörotoksin
Fenol	Thymol, eugenol, carvacrol	Antimikrobiyal, uyarıcı,
Fenol Eter	Safrole, anethole, myristicin	Yatıştırıcı, antifungal
Oksit	Cineole, asradidole	Uyarıcı, antitümör

Tıbbi ve aromatik bitkiler hala tam olarak bilinmeyen ve sayılamayan bir potansiyele sahiptir, ancak tarih öncesi dönemlerden beri kullanımını dolayısıyla uzun bir geçmişi vardır. Genetik kaynakların kaybedilmesi gelecekte ağır bir kayba yol açacaktır; bu nedenle, bitki, hayvan ve insan arasındaki yaşam dengesi bozulmamalıdır. Tıbbi ve aromatik bitkilerin nimetleri, kaliteli yaşam için bir hazinedir (Inoue 2019).

2.1.5 Bitkiler ve uçucu yağlar

Çeşitli alanlarda geniş kullanımı olan uçucu yağlar, yapılarının incelenmesine olanak sağlamış, biyolojik etkileri merak edilmiştir (Yaylı 2013). Uçucu bileşen karışımları bitki materyallerinde epidermanın salgı cepleri veya tüylerinde, iç dokulardaki hücrelerde, şizolizigen, şizogen veya lizigen yoluyla oluşan ceplerde mevcuttur (Sakar ve Tanker 1991). Uçucu yağlar ve güzel kokulu özütler aroma endüstrisinde, gıda katkısı olarak, hijyen ürünlerinde, ilaç ve kozmetik formülasyonlarında, aroma kimyasalların menşei olarak veya doğala yakın ve yapay aroma müstahzarlarının eldesinde başlangıç maddesi şeklinde kullanılmaktadır (Başer 1998). Uçucu yağlar en çok sindirim sorunları, dermatoloji hastalıkları, kronik baş ağrısı, uykusuzluk ve stres problemleri ile kanser tedavisinde kullanılmaktadır. Uçucu yağların antibakteriyal, antifungal, antimikrobiyal vb. etkilerinin yanında periferik sistem, solunum, sindirim ve bağışıklık sistemi üzerinde de tesirleri bulunmaktadır (Başer 1998).

Uçucu yağlar; depresyon, stres benzeri psikolojik problemlerde kullanılmaktadır. Kadın rahatsızlıkları, cilt sorunları, baş, eklem ve kas ağrısı, sindirim, idrar ve solunum yolu hastalıkları gibi pek çok fiziksel sağlık probleminde, ruhsal açıdan uyku ve konsantrasyon sorunlarında kullanılmaktadır. Sağlık kullanımı dışında gıda ve parfümeride, çoğu kozmetik preparat içinde bulunmaktadır. Antifungal, antimikrobiyal ve antiseptik tesirleri ve hoş kokuları, bu yağlara pek çok alanda kullanım olanağı sağlamıştır. Kullanım alanları dolayısıyla, yağların sıklık ve dozunun ve saklanma şartlarının ideal olması gerekmektedir (Aydın 2019).

Uçucu yağların insanlardaki etkileri fiziksel, psikolojik ve ruhsaldır. Bitkilerden 100 kat fazla yoğun olmaları sebebiyle daha güçlü tesirleri olmaktadır (Bilgiç 2017).

İlk insanlar tanrının kötü kokuyu beğenmediğini düşünerek onu rahatsızlık ve hastalıkla bağdaştırıp, sağlıklı bir insanda kokunun ferah ve temiz olacağını düşünmüşlerdir. Ateşe düşen bazı nebatların oluşturduğu dumanın hoş ve iyileştirici olduğunu keşfetmişler, önemli günler ve törenlerde kurutulmuş ot ve reçine kullanmışlardır. MÖ 4500'den kalan papirüslerde kokulu yağlar, aromalı ağaç kabukları, reçineler, aromatik karışımlar ve balsamların kullanımının kayıtlarda bildirildiği görülmüştür (Bilgiç 2017). Reenkarnasyona inanan Mısırlılar koruyucu tesiri olan esansiyel yağları keşfederek mumyalama tabirini bulmuşlardır. Çin, Hint ve Mezopotamya uygarlıkları bitki bazlı aromaterapi ürünleri ve kullanılm şekilleri ile ilgili bilgi aktarımında bulunmuşlardır. Hristiyanların dini kitabı olan İncil'de fiziksel, zihinsel ve ruhsal iyileşme için uçucu yağ kullanımı ile ilgili bilgiler bulunmaktadır. MÖ 400'lerde tıbbın babası Hipokrat uçucu yağlar ile alakalı bazı uygulamalar önermiş ve "Sağlığı iyi olan birey, aromalı bitki özlerini kullanarak her gün masaj ve banyo yapmaktadır." demiştir. Orta Çağ'da veba, en çok korku yaratan hastalıklardan birisi olmuştu. Bazı insanlar bitki özü kullanarak bulaşıya karşı kendilerini korumuşlardır. Salgın boyunca insanlar gerek barınılan mekanlarda gerek de cadde ve sokaklarda servi, çam ve sedir gibi aromatik ağaçların kabuklarını yakarak tütsü yapmışlardır (Bilgiç 2017).

1900'lerin başında, Gattefosse'nin çalışma yaptığı esnada eli yanmış ve acısını alsın diye yanında lavanta yağı olan cam kâseye elini daldırmış, tahribat gören bölgenin hızla iyileştiğini fark eden bilim insanı çalışmalara başlayarak, aromaterapi terimini ortaya çıkarmıştır. 2. Dünya Savaşı'nda Fransız cerrah Valnet yaralanmış askerleri iyileştirmek amacıyla aromaterapi yoluyla yanık ve yaralar için karanfil, limon ve papatya kullanmıştır. Avustralyalı biyokimyager Maury uçucu yağları kozmetik, aromaterapi ve gençleştirme tedavilerinde kullanmıştır. Bu kişiler antik şifa sanatının keşfedicileri olmuşlardır. Kokusunun güzelliği veya ruhsal iyileşme sağlaması dışında enfeksiyonla mücadele ve deri sorunlarının üstesinden gelmek amacıyla da uçucu yağlar kullanılmışlardır (Bilgiç 2017).

Tıbbi ve aromatik bitkilerde kuru bitki materyali başına uçucu yağ miktarı genel olarak %1-10'dur. Kalan miktarın %50-60'ı su ve geri kalanı selülozik yapılardan (%5-10 yağlar, %2-5 proteinler, %10-15 karbonhidratlar vb.) oluşmaktadır. Tıbbi ve aromatik bitkilerin bileşimi; bitki türü, yetiştiği bölge ve toprak, kurutma şekli, iklim gibi özelliklere göre değişiklik göstermektedir (Başer ve Buchbauer 2010).

Bitkiler iki çeşit yağ sentezleme yeteneğine sahiptir; sabit yağlar ve uçucu yağlar. Sabit yağlar, gliserol ve yağ asitleri (trigliseritler veya triasilgliseroller) esterlerinden oluşurken, uçucu yağlar, tek bir botanik kaynaktan olan ve bitkiye has aroma ve kokuyu veren yarı-uçucu ve uçucu organik bileşenlerin karmaşık karışımlarıdır. Uçucu yağlar, bitkilerden farklı yöntemler kullanılarak üretilen, oda sıcaklığında sıvı formda olan, kuvvetli kokuya sahip karışımlardır (Başer ve Buchbauer 2010).

Uçucu yağlar başta sağlık, tarım, kozmetik ve gıda endüstrileri olmak üzere çok çeşitli uygulama alanlarına sahiptir. Özellikle, aromatik bitki ve baharatların uçucu yağları gıdaların korunmasında ve gıda ürünlerinde, içeceklerde, parfümeride, makyaj malzemelerinde ve aroma maddelerinde kullanılmaktadır. Kapsamlı fitokimyasal analizler, özellikle kozmetik ve farmasötik endüstrilerinde geniş yer bulan uçucu yağların ana bileşenlerinin tanımlanmasını sağlamıştır (Grumezescu 2017).

2.1.5.1 Üretim yöntemleri

Uçucu yağ eldesinde genel olarak 3 farklı yöntem kullanılmaktadır. Literatürdeki farklı kaynaklarda farklı isimlerle sınıflandırma yapılmıştır. Çeşitli kategorilendirmeler yapılsa da üretim yöntemleri aslında birbiri ile iç içe geçmiş durumdadır. Yöntemlerin materyale uygulanış şekline çoğunlukla bitkinin veya elde edilecek uçucu yağın bozunup bozunmaması, yağı çıkarılacak bitki materyalinin bitkinin hangi bölümüne ait olduğu, maliyeti ve çevresel etkisi düşünülerek karar verilmektedir.

Bitkilerden uçucu yağ üretimi için literatürde bazı kaynaklarda ekstraksiyon bazı kaynaklarda ise distilasyon terimi kullanılmaktadır. Materyal katı bir madde ve materyalden üretilen yağ ise bir sıvı olduğu için katı-sıvı ekstraksiyonu ismini alırken, uçucu yağ eldesinde su distilasyonu, buhar distilasyonu gibi teknikler uygulanmasından ötürü distilasyon işlemi ismini de almaktadır. Kimyasal terimler olarak düşünüldüğünde ekstraksiyon ve damıtma, endüstride birçok proste özütle elde edilmesinde aynı derecede öneme sahip ve sıklıkla kullanılan fiziksel ayırma metotlarından ikisi olmasına rağmen, prensip olarak ekstraksiyon ve damıtma birbirinden farklıdır. Ekstraksiyon ve damıtma arasındaki temel fark, ekstraksiyonda ayırma işlemi için uygun bir çözücü kullanılırken, damıtma bir karışımın ısıtılmasını, kaynama noktaları farkına göre toplanmasını ve özütün eldesi için buharın yoğunlaştırılmasını içermektedir.

Distilasyon, kaynama noktası farklılıklarına dayanan ve karışımların ayrılması için en eski, fakat yine de günümüzde de en sık kullanılan metotlardandır. Karışımda bulunan sıvıların kaynama noktalarına erişmek, buharlarını kademeli olarak farklı kaynama noktalarında elde etmek amacıyla karışımın ısıtılmasını içerir ve devamında özütü sıvı halde toplamak için buharın yoğunlaştırılmasını takip eder. Ekstraksiyon ise bir maddenin uygun çözücü kullanımıyla bir sıvı veya katıdan çekilmesini (tüketme) içerir. Çözücü sıvı veya katı ile kesinlikle karışamaz. Özütlenmek istenen madde, sıvı veya katı ile yoğun temasıyla, sıvı veya katı karışımdan çözücüye aktarılır. Çözücü içinde karışık halde bulunan fazlar ayırma yöntemleri ile ayrılır.

Uçucu yağ üretimi amacıyla 1300'lerin başında Fransa ve İspanya'da distilasyon yöntemi geliştirilmiş, 1500'lere gelindiğinde eczacılık, tıp gibi farklı dallarda kullanımı için yeni yöntemlerin uygulanmasına başlanmıştır (Rangahau 2001).

Günümüzde gelişen ve değişen teknolojinin bir getirisi olarak, işlem gören gıdalara olan yönelimin artışı; yiyeceğin besleyici ve kimyasal özellikleri, tat, doku, renk ve diğer özelliklerinin doğallığa en yakın halde korunarak tüketiciye sunumunu gerekli kılmaktadır. Bu sebeple temel işlemler içerisinde, ayırma yöntemlerinin önemi çok büyüktür (Hışıl ve Ünlü 1996).

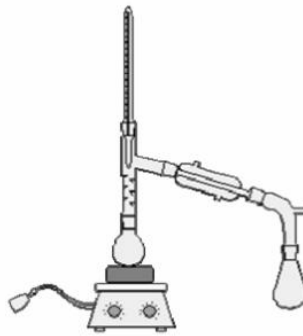
Bitki bazlı organik ürünler düşünüldüğünde, materyale işlem öncesi bazı hazırlıklar yapılması gerekmektedir. Bitki materyali seçimi, toplaması, kimliklendirme, kurutma ve öğütme gibi aşamalar bunlardan birkaçıdır (Sarker vd. 2006). Kuru haldeki bitki materyalleri üretim öncesi genellikle toz formuna getirilirken, yaprak, kök gibi kısımları kullanılan taze bitki materyalleri alkol çözücüsü kullanılarak maserasyon işlemine alınır veya homojenizasyonu sağlanır (Wijesekera 1991).

Distilasyon

İki ya da daha çok sıvıyı, uçuculuk ya da kaynama noktası farkıyna dayanarak bir karışımdan ayırmaya distilasyon denir. Uçuculukları çok farklı olan bileşenleri, karışımdan distilasyonla ayırmak daha basittir (Mujtaba 2004). Distilasyonun gayesi, uçucu olan sıvıyı, çoğunlukla da farklı uçuculukları olan sıvıları, uçuculuğu olmayan bir materyal içinden ayırmaktır (Young 2003). Basit bir distilasyon düzeneği **şekil 2.1**'de verilmiştir.

Suyun kaynama noktası, pek çok esansiyel yağın kaynama noktasından düşük olmasına karşın, bu şekildeki iki faz içeren bir sıvı sisteminde kaynama noktası, iki sıvının da kaynama noktasından her zaman daha fazla düşük olmaktadır. Böylelikle uçucu yağlar distilasyon işlemiyle bozunma yaşanmadan üretilebilmektedir (İzgü 1973).

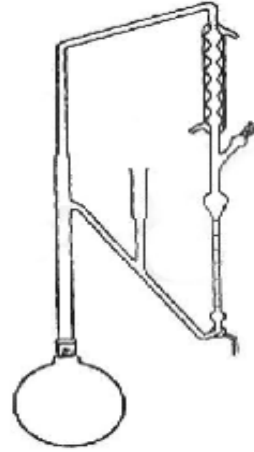
Distilasyon yöntemleri; su, buhar ve vakum distilasyonu olarak 3'e ayrılmaktadır.



Şekil 2. 1 Basit distilasyon düzeneği

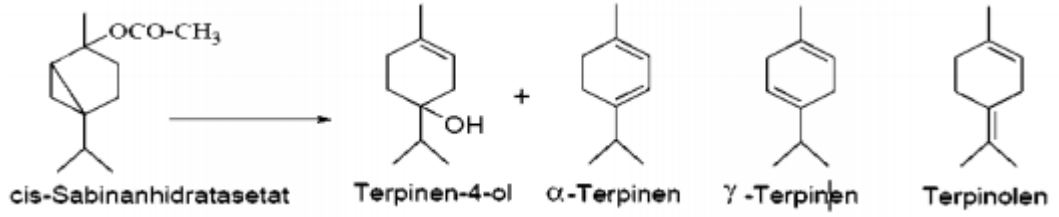
Su Distilasyonu (Hydrodistillation- HD)

Uçucu bileşen üretiminde yaygınlaşmış yöntemlerden biridir. Su distilasyonu, ısıl bozunmaya uğramayan kuru veya taze bitki materyaline uygulanabilmektedir. Metot, soğutucu ile bağlantısı olan bir balon joje içerisinde bulunan bitki materyali ve su karışımının 2-8 saat süreyle ısıtılıp kaynatılarak, su buharıyla sürüklenen yağ partiküllerinin soğutucuda yoğunlaştırıldıktan sonra ayrıştırılması prensibine dayanmaktadır. Su distilasyonunda bitki materyali her daim su ile direkt temastadır (Tanker ve Tanker 1985, Thapa 1989, Wijesekera 1993). Küçük ölçekte üretimde **şekil 2.2**'de görülen Clevenger aparatıyla yürütülen distilasyon, endüstriyel boyutta imbik olarak adlandırılan distilasyon kazanlarında yapılmaktadır. Üretilen yağ, volumetrik şekilde ifade edilmektedir. Su distilasyonu en olumlu sonucu toz haldeki materyalde vermektedir (Linskens ve Jackson 1997).



Şekil 2. 2 Su distilasyonunda kullanılan Clevenger cihazı

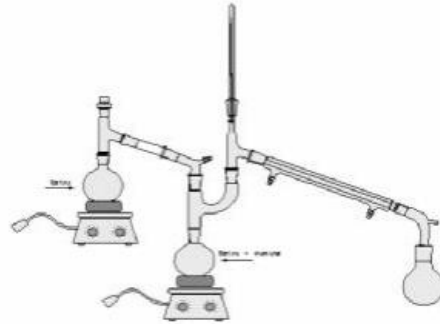
Üretilen yağ hacimsel olarak çok olmamakla beraber suyun kaynaması esnasında sıcaklığın yükselmesi, bazı termal tepkimelere sebep olmaktadır. Bunun sonucu olarak izomerizasyon ve hidroliz gerçekleşmektedir. Sıcaklık sonucu oluşan ve distilasyon işlemlerinde çokça rastlanan bir ısıl degradasyon (ayrışma) **şekil 2.3**'te verilmiştir (Rowe 1989, Fakhari vd. 2005).



Şekil 2. 3 Sabinanhydratasetat'ta oluşan ısıl degradasyon

Buhar Distilasyonu (Steam Distillation-SD)

Buhar damıtması, kazanın dışarısındaki bir buhar üreticisinde oluşturulan buharın kazanda bulunan bitki materyalinin içerisinden geçirilmesiyle gerçekleştirilir. Bitki materyali buharın giriş yaptığı yerin üst tarafında bulunan ızgara üzerine yerleştirilir. Uçucu yağ, su buharı ile sürüklenerek soğutucuda yoğunlaştırılır. Toplama biriminde biriktirilen yağ ve su karışımı yoğunluk farkı sebebiyle ayrılır. Buhar distilasyonu düzeneği **şekil 2.4**'te verilmiştir.

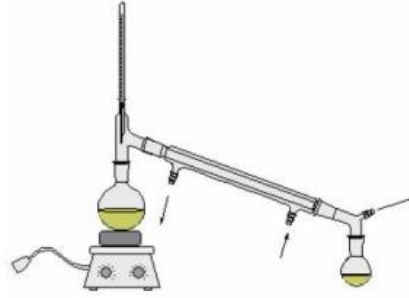


Şekil 2. 4 Buhar distilasyonu düzeneği

Bu işlemde buhar sıcaklığı ve hızı denetlenebilmektedir. Isıyla bozunan ve kolaylıkla hidroliz olan bileşenleri bulunduran bitki materyallerine uygulanmaktadır. Endüstriyel boyutta uçucu yağ elde etmek amacıyla en sık kullanılan işlemdir (Thapa 1989, Wijesekera 1993, Lawrence 1995, Boydağ 2004).

Vakum Distilasyonu (Vacuum Distillation-VD)

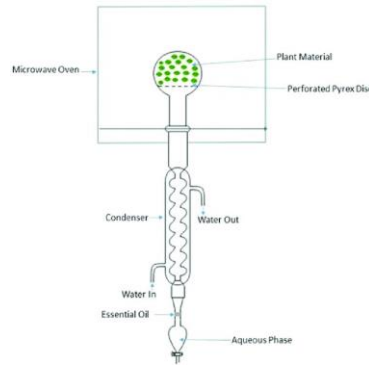
Bileşenlerin bazılarının kaynama noktaları fazlasıyla yüksektir. Bu bileşenleri üretebilmek için sıcaklık yükseltmektense basınç düşürmek daha etkili olmaktadır. Bir kez karışımın buhar basıncından aşağı düşürülen basınçla birlikte kaynama, dolayısıyla distilasyon işlemi başlatılmaktadır. Vakum distilasyonu düzeneği **şekil 2.5**'te görülmektedir.



Şekil 2. 5 Vakum distilasyonu düzeneği

Hidrodifüzyon

Bu metotta buhar damıtmasından farklı şekilde buhar, kazanda alt taraftan değil, üst taraftan verilerek bitki materyali arasından geçirilerek aşağı doğru hareket etmektedir. Bitki materyali, kazanda bulunan sepete konulur. Sistem dışındaki buhar üreticisi ile sisteme düşük basınçta buhar gönderilir. Buharla beraber sürüklenmiş yağ, kazanın alt kısmında bulunan soğutucuda yoğunlaştırılır (Lawrence 1995, Boydağ 2004). Mikrodalga destekli bir hidrodifüzyon düzeneği **şekil 2.6**'da gösterilmektedir.



Şekil 2. 6 Mikrodalga destekli hidrodifüzyon düzeneği

Ekstraksiyon

Distilasyon yönteminin birçok avantajı olmasına karşın bu yöntemin stabilitesi olmayan ya da buharın sahip olduğu yüksek sıcaklıktan tahribata uğrayan bileşenlere uygulanışı verimde düşüğe neden olmaktadır. Bunlar göz önüne alındığında aktif bileşenlerin eldesinde birçok çözücü kullanılmaktadır. Bu çözücüler uçucu olmayan ve olanlar olarak 2'ye ayrılır. Maserasyon ve anfloraj, uçuculuğu olmayan çözücülerle ekstraksiyon işlemleridir (Polat ve Ötleş 1997).

Ekstraksiyon işlemi, geleneksel yöntemler ve gelişmiş yöntemler olarak sınıflandırılabilir. Soxhlet ve maserasyon geleneksel yöntemlerdendir. İşlem süresileri uzun ve kullanılan çözücüler genellikle çevre kirliliğine sebep olmaktadır. Süperkritik akışkan ekstraksiyonu (SFE) ve mikrodalga ekstraksiyonu (ME) ise son senelerde geliştirilmiş olan etkin, modern ve hızlı yöntemlerdendir (Moyler 1993).

Çözücü Ekstraksiyonu (Solvent Extraction-SE)

Yaygın olarak kullanılan ekstraksiyon işlemlerinden biri olup, bitkisel materyal doğrudan oda sıcaklığında olan çözücünün içine batırılabilir veya Soxhlet gibi bir aparatta organik bir çözücü ile kaynatılarak da uygulanabilmektedir. Endüstriyel boyuttaki uygulamalarda etanol ve hekzan; laboratuvar boyuttaki çalışmalarda pentan-diklormetan (2:1) ve eter çözücü olarak kullanılmaktadır. Ekstraksiyon sonucunda, çözücünün uzaklaştırılıp geri kazanılması için distilasyon uygulaması yapılmaktadır. Uçucu bileşenler kalan yağsı kısım içerisinde bulunmaktadır (Linskens ve Jackson 1997).

Bu yöntemin 2 dezavantajı mevcuttur. İlki; işlem sonrasında yoğunlaştırma esnasında molekül ağırlığı küçük olan etken madde kaybının olması ve istenmeyen madde oluşması, diğeri de işlem sonrasında geriye kalan çözücü bulunmasıdır. Bu sorun gerek ekonomik gerekse çevre kirliliği açısından önem taşımaktadır.

Maserasyon

Maserasyon, özellikle çiçekten uçucu yağ üretiminde kullanılan çok eski yöntemlerden biridir. 60-70°C'deki bitkisel veya eritilmiş hayvansal yağ içerisine batırılan materyalde

bileşenler sıcaklığın tesiriyle parçalanıp yağa geçmektedir. Yağda kalan bitki kısımları uzaklaştırılarak üstlerinde kalan yağ, basınç uygulanarak alınarak bileşenleri bulunduran yağa eklenir. Bu işleme, yağ iyice doyurulana kadar devam edilir. Bu teknik çok fazla zaman gerektiren, verimsiz bir yöntemdir (Mukhopadhyay 2000).

Anfloraj

Sümbülteber veya yasemin gibi bazı çiçek materyalleri düşük hacimde yağ içerdiğinden veya hassas yapıya sahip olmalarından ötürü uçucu yağları damıtmayla üretilmemektedir. Bu tip durumlarda, anfloraj olarak isimlendirilen uzun süren ve zahmetli yöntem uçucu yağ eldesi için kullanılmaktadır. Anfloraj, hayvansal soğuk yağ ile çiçek örneklerinin temasıyla gerçekleştirilir (Mukhopadhyay 2000). Tahtalarla çevrelenerek sağlamlaştırılmış cam plakaların üzerine sürülmüş yağ ile temas halindeki materyal, bu plakaların arasına sıkıştırılıp etken maddelerin yağ tarafından emilmesi sağlanmaktadır. Anfloraj ile uçucu yağ eldesinde petrol eteri kullanılmaktadır (Polat ve Ötleş 1997). Maserasyon gibi anfloraj da fazlasıyla zaman gerektiren bir yöntemdir (Mukhopadhyay 2000).

Sıcak Yağla Ekstraksiyon

Çiçeklerdeki fizyolojik etkinlik koparmayla durmaktadır. Bu yöntemde bitki 60-70°C'deki yağa daldırılarak yağ elde edilir. Yağ doyana kadar uçucu bileşenleri alınmış çiçeklerin yerine tazesini yerleştirilerek işleme devam edilir. Yağın süzülmesiyle üretilen malzemeye pomat denir. Pomadın alkolle çözdürülmesi sonucunda absölü elde edilmektedir (Guenther 1948, Boydağ 2004).

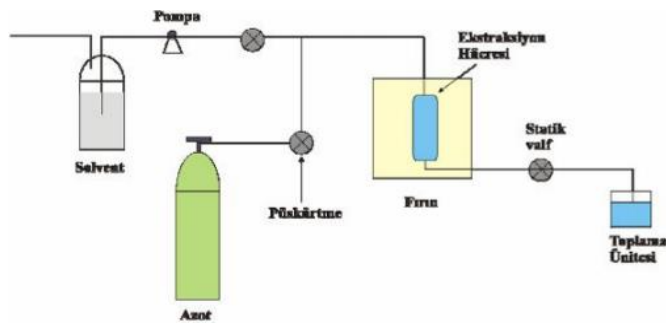
Organik Çözücü Ekstraksiyonu

Sıcaklığa hassasiyeti olan veya miktarı az olan bitki materyali için kullanılan bir metottur. Taze haldeki bitki materyali saf ve organik çözücüyle işleme tabi tutulur. Bu yöntemde bitkinin bir kapta çözücü ile teması sağlanarak bir süre beklenir. Gereken durumlarda taze çözücü eklenerek işlem tekrar edilir. Bitkideki uçucu bileşenlerin çözücüye geçişi sağlanır. Çözücünün düşük basınçta uzaklaştırılması ile konkret (pomat) üretilir. Uçucu bileşenlerle birlikte bulunan uçuculuğu olmayan bileşiklerin ayrımı sıcak bir alkolle

sağlanır. Ardından bir damıtma işlemiyle alkol ayrılır ve uçucu yağ elde edilir. Pomatin sıcak bir alkolle çözdürülmesiyle absolü üretilir. Bu işlemin bir dezavantajı olarak çözücü kalıntıları elde edilen yağın içerisinde kalarak yan tesirlere yol açabilir. Diğer ise çözücü elde edilmesi istenilen bileşenlerin yanında sabit yağ, mum, reçine ve pigmentlerin de elde edilmesidir (Thapa 1989, Wijesekera 1993, Wilson 1995).

Basınçlı Çözücü Ekstraksiyonu (BSE)

Kullanılmakta olan ekstraksiyon yöntemlerinden anfloraj, maserasyon ve Soxhlete alternatif olması için geliştirilen ve bunlara kıyasla çözücü tüketimi, işlem süresi, verim ve tekrarlanabilme bakımından avantajı olan katı-sıvı ekstraksiyon yöntemlerindendir (Kaufmann ve Christen 2002). Yüksek basınç ve sıcaklıkta çözücülerin kritik noktalarına ulaşmadan gerçekleştirilen bu teknik için literatürde pek çok isimlendirme bulunmaktadır. Bu yöntemde çözücü olarak su kullanıldığında ise; subkritik su ekstraksiyonu, süper ısıtılmış su ekstraksiyonu gibi isimleri bulunmaktadır. Bu tekniğin geleneksel tekniklere üstün olması; basınç sayesinde çözücünün kaynama noktasının üstünde de sıvı olmaya devam etmesi ve yüksek sıcaklık değerlerinde ekstraksiyon işlemine uygunluk sağlamasıdır. Düşük sıcaklıklarda su, fitokimyasalların ekstrakte edilmesi için yeterli olmamasına rağmen yüksek sıcaklıklarda daha etkin olmaktadır. Bu yöntemle 40-200°C sıcaklıkta ve 3.3-20.3 MPa basınçta analitin ekstraksiyonu kapalı bir ortamda 3-20 dakikada gerçekleştirilebilmektedir (Ju ve Howard 2003). Burada işlem verimini etkileyen faktörler; örnek miktarı ve bileşimi, çözücü akış hızı ve hacmi, sıcaklık, işlem süresi, basınç ve döngü sayısıdır (Smith 2002, Ramos vd. 2002). BSE cihazı **şekil 2.7**'de görülmektedir (Çam ve Hışıl 2006).



Şekil 2. 7 BSE cihazı

Subkritik Su Ekstraksiyonu (SbKSE)

Su; yapı özellikleri, hidrojen bağı içeren yapısı, yüksek kaynama noktasına sahip oluşuna rağmen molekül ağırlığının düşük olması, dielektrik sabitinin ve polaritesi yüksekliği ile çok eşsiz bir çözücüdür.

SbKSE, yeni bir metot olup 100-374°C sıcaklık aralığında (basınç altında) çalışmaktadır. Subkritik su, basınç altında ve 100-374°C sıcaklık aralığında olan sıvı demektir. İşleme tabi tutulacak materyalin en yüksek verimle üretilmesi için sıcaklık ve basınç değişimiyle optimal koşullar belirlenmektedir. Kritik noktaya varılmadan bile verim çözücü ekstraksiyonu ya da süperkritik akışkan verimiyle aynı bulunmuştur. Bundan dolayı subkritik su ekstraksiyonu, bahsi geçen diğer iki yöntem alternatif olarak gelişmeye başlamıştır. Subkritik suyun birçok avantajı vardır. Bunlar; çevreye zararsız, çok ekonomik olması, kolay bulunması, toksisite içermemesi ve atık bırakmamasıdır.

Yüksek sıcaklık ve basınç altında suyun dielektrik sabitinde de (ϵ) göze çarpan değişiklikler olmaktadır. Bu sayede, yüksek sıcaklık ve basınç değerlerinde suyun polarite değeri önemli oranda düşmekte, böylece işlemde su; metanol, aseton veya etanol gibi davranmaktadır.

Süper ısıtılmış su, bugün kullanılmakta olan organik çözücülere bir alternatiftir ve bazı proseslerde kullanımı gün geçtikçe yaygınlaşmaktadır. Üründe organik atık bulunmamakta, dolayısıyla çevrecidir (Lehotay ve Lee 1997, Chienthavorn vd. 2004).

Bu yöntem, bitki materyallerinden değerli bileşiklerin veya uçucu yağların ekstraksiyonunda kullanılabilir. Uçucu yağ eldesi için sıcaklık 100-200°C arasında değer almalıdır. Örnek olarak, 25°C'deki metanolün dielektrik sabiti ile 210°C'deki suyun dielektrik sabiti birbiriyle aynıdır. Bundan dolayı su, bu sıcaklıkta olan metanolde çözünen bileşenleri çözebilmektedir (Özel vd. 2003).

Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu (SFE)

Organik çözücülerin doğal ürünlerle muamele edilmesi hem çevresel hem de sağlıkla alakalı son senelerde pek desteklenmeyen bir durumdur. Bu sebeple az miktarda

çözücünün harcandığı, kısa işlem süresine sahip süperkritik akışkan ekstraksiyonu giderek daha çok ilgi çekmektedir (Yamini vd. 2005).

Süperkritik akışkan ekstraksiyonu; seçim yapılan akışkanın, kritik sıcaklık ve basınç değeri üstünde bir çözücü olmasıdır. Süperkritik bölgede, akışkanın fizikokimyasal özellikleri değişip, gaz ve sıvı arasında farklı özellikler göstermektedir. Bu sebeple süperkritik haldeki madde, gazdan veya sıvıdan ziyade akışkan olarak isimlendirilmektedir (Ünlü ve Hışıl 1997).

Sıvıların yüksek difüzyon katsayıları ile süperkritik akışkanların düşük viskoziteleri birleşince bitki materyalleri için ideal bir ekstraksiyon çözücüsü olmaktadır. Bu yöntemde en yaygın kullanılan çözücü karbondioksittir (CO₂). Kolay bulunabilmesi, ekonomikliği, saflığının yüksek olması, kullanım kolaylığı ve çevreye minimum zarar vermesi sık kullanılmasının nedenlerindendir (Porta 1999).

1993'te CO₂'yle 42 farklı yağ ticari şekilde üretilmiştir. CO₂, viskozitesinin düşüklüğü sayesinde bitki materyallerine kolaylıkla nüfuz ederek, herhangi bir atığı olmadan hızlıca buharlaşmaktadır. Süperkritik CO₂, genellikle 40-50°C'de ve 200-300 bar koşullarında uçucu yağ eldesinde kullanılmaktadır. İşlem sırasında değişen basınç ve sıcaklık sayesinde uçucu yağlara özgü belli bileşenler ayrıştırılabilmektedir (Moyler 1993, Congiu vd. 2002, Pourmortazavi 2004).

Mikrodalga Ekstraksiyonu (ME)

2. Dünya Savaşı'ndan bu yana kullanılan mikrodalğanın, laboratuvarlarda kullanılması 1970'lerin sonudur. Mikrodalga, 0.3-300 GHz'lik aralıkta değişen elektromanyetik radyasyondur, genellikle ekstraksiyon 2.5-75 GHz'de gerçekleşmektedir. Mikrodalğanın enerjisinin aktivitesi; bitki materyaline, çözücü içeriğine ve mikrodalga gücüyle değişmektedir.

Mikrodalga ısıtmasının avantajı zayıf hidrojen bağıını bozmasıdır. Temasla ısı aktarımı metotlarının aksine, mikrodalga ile ısıtmada materyalin tamamı aynı esnada ısıtılır.

Mikrodalga ekstraksiyonunda iki farklı sistem kullanılmaktadır. En yaygını, basınç ve sıcaklığın denetlenebildiği kapalı bir kapta gerçekleştirilen işlemdir. Diğer ise atmosfer basıncı altındaki açık kapta yürütülmektedir. Bu metodun avantajı, çözücü miktarının az, işlem süresinin kısa olmasıdır (Kaufmann ve Christen 2002, Kaufmann vd. 2007, Beejmohun vd. 2007).

Basınçlandırılmış Çözücü Ekstraksiyonu (PSE)

Klasik yöntemlere seçenek olarak geliştirilmiş bir tekniktir. Tekrarlanabilirlik, çözücü tüketimi, verim ve işlem süresi vb. avantajları vardır. Tekniğin aktivitesini arttırmak için yüksek sıcaklık ve basınçta organik çözücü kullanılır. Sıcaklık artışı ekstraksiyon hızını arttırırken, basıncın yükseltilmesi çözücüü sıvı formda tutarak hızlı ve güvenli bir işlem sağlamaktadır. Yüksek basınç sayesinde çözücü, materyalin dip yerlerine kadar nüfuz edebilmektedir. Bu yöntemin bir şekli de hızlandırılmış çözücü ekstraksiyonudur (ASE). Bu metotta, çelik bir kap içinde bulunan katı veya yarı-katı formdaki örnek, çözücüyle beraber 50-200°C'de değişen sıcaklıklarda bir fırında ısıtılır, ısıtma esnasında fırına uygulanan basınç 500-3000 psi arasındadır. İşleme başladıktan 5-10 dk sonra ortama taze çözücü ilave edilerek materyalde ve kapta yıkama sağlanır (Kaufmann ve Christen 2002).

Katı Faz Mikroekstraksiyon (SPME)

Örneğin hazırlanması, ekstraksiyon, yoğunlaştırma işlemlerinin çözücü bulunmayan tek bir basamakta birleştirildiği bir yöntemdir. Bu teknikle maliyet, süre ve teşhiste iyileşmeler görülmüştür (Vas ve Vekey 2004).

SPME, çok sade bir cihaz olup, görüntüsü modifiye edilen bir şırınga gibidir. İçerisinde lif tutucu grubu bulunmaktadır. Sondaki lif, ileri geri hareket edebilen 1-2 cm uzunluğunda bir SPME lifidir. SPME uygulaması gaz veya çözelti halindeki örneğe yapılabilmektedir. Her iki halde de SPME iğnesi ortama sokulur, lifi koruyan kısım çekilir ve lifin ortamla teması sağlanır. Lif üzerinde bulunan polimer kaplama bir sünger gibi absorpsiyon/desorpsiyon tekniğiyle materyali alır ve sonra koruma amaçlı olarak lif, metal iğnenin içerisine tekrar çekilir. Bir sonraki aşamada lif üzerindeki materyal, GC

veya GC/MS'e termal desorpsiyonla iletilerek analiz edilir (Galipo vd. 2002). SPME işlemi 1-20 dakika sürmektedir. İşlem süresinin kısa oluşu uçucu bileşenler için idealken daha az uçucu bileşenler için daha fazla süreye ihtiyaç vardır (Araujo vd. 2007).

Simultane Distilasyon-Ekstraksiyon (SDE)

Bu yöntemde zaman açısından da kimyasal sarfiyatı açısından da önemli bir düşüş olmaktadır. Çalışma prensibinde materyal, SDE aparatında sol taraftaki balonun içerisindeki suyla birlikte kaynatılır. Uçucu bileşenler, buhar ile damıtılarak soldaki kolondan yukarı doğru hareket edip, aynı anda aparatın sağındaki çözücü de buharlaştırılır. İşlem aparatın üstünde bulunan soğutucu cidarında çözücü ve suyun yoğunlaştırılmasıyla gerçekleşir. Yoğunlaşmış çözücü ve su bulundukları balona tekrar dönmektedir. Daha sonra su ve çözücü yoğunlaştırılıp uçucu bileşenler izole edilmektedir (Chaintreau 2001). Çok uygulaması olmamakla beraber bu teknikler arasında simultane distilasyon-adsorpsiyon ve distilasyon-membran ekstraksiyonu yöntemleri de yer almaktadır.

Mekanik Yöntem (Presleme)

Uçucu yağ üretimindeki bir başka teknik de soğuk sıkımdır. Limon, portakal, mandalina ve greyfurt gibi bazı narenciyelerin kabuğunda bulunan uçucu bileşikler, distilasyon işleminde bozunmaya uğramaktadır. Bu tür meyve kabukları bir bez torbaya konulup soğuk hidrolik pres makinelerinde sıkılıp, uçucu yağları üretilmektedir (Ceylan 1997). Günümüzde turunçgil kabuğundan uçucu yağ ve usare (öz su) elde edilebilmektedir.

Bu yüksek lisans tez çalışması kapsamında yapılan verim tanımı Bölüm 4.2'de matematiksel ifade şeklinde verilmiştir. Bu tanım yapılırken her bir bitkiye ait uçucu yağ oranının (g yağ/100 g bitki) (Karakuş vd. 2017, Gölükçü vd. 2017, Katar vd. 2020, Özkan ve Gürbüz 2000) yani bitkinin kullanılan parçasında taşıdığı uçucu yağ miktarının belirlenmesi için kaynak araştırması yapılmış, buradan yola çıkılarak 4 bitki için de bitki materyalinin kullanılacak olan parçasından buhar distilasyonu yöntemiyle üretilebilecek maksimum yağ miktarı (mL) hesaplanmıştır. Bu tez çalışmasındaki verim (v/v) hesabı,

üretilebilecek maksimum yağ miktarından ne kadarının üretilebildiği temel alınarak yapılmıştır.

2.1.5.2 Uçucu yağ bileşimi

Uçucu yağlar, her türünü tanımlaması kolay olmayan, çok sayıda etken maddeden oluşan yağlardır. Uçucu yağların kimyasal bileşimlerini bulmak ve tanımlamak için bazı cihazlarla analiz gereklidir. Uçucu yağların kimyasal bileşimi; menşei yeri, iklim koşulları ve bitki türleri gibi birçok faktöre bağlıdır (Hashemi 2018). Uçucu yağlar birbirinden farklı kimyasal bileşenlerden oluşur. Bitkilerden çeşitli yöntemlerle elde edilen uçucu yağlar, yapısında terpenik yapıları, aromatik maddeleri, uçucu asitleri, aldehitleri, düz zincirli hidrokarbonları, azotlu ve kükürtlü heterozitleri taşıyan ve sekonder metabolitleri içeren kompleks karışımlardır. Uçucu yağlar elde edilme yöntemine bağlı olarak düşük molekül ağırlıklı alifatik bileşikler taşırlar. Eğer bitkiye buhar distilasyonu uygulanırsa hidrokarbonlar, asitler, alkoller, aldehitler, asiklik eterler ve laktonlar elde edilir. Yüksek ısıya maruz bırakılmış olan materyallerin ürünlerinde ise kükürt veya azot taşıyan ürünler de bulunur. Uçucu yağların bileşenleri başlıca iki ayrı kimyasal sınıfa ayrılır: terpenler ve fenilpropanoidler. Terpenler ve bunların oksijenli türevleri (terpenoidler) uçucu yağlarda daha sık ve bol olmasına rağmen, bazı türler yüksek miktarda fenilpropanoid içerir ve bu bileşikler mevcut olduğunda, bitkiye spesifik bir koku ve lezzet sağlarlar. Uçucu yağlarda bulunan fenilpropanoidler (C6-C3) çoğunlukla allil- ve propenilfenol şeklindedir (Grumezescu 2017).

Uçucu yağlar, günlük yaşamın ayrılmaz bir parçası haline gelmiştir. Bu yağların üretimine ve tüketimine olan rağbet, çok amaçlı uygulamaları dolayısıyla sürekli olarak artmaktadır. Uçucu yağlar; gıda ve yem katkı maddeleri olarak, sigara endüstrisinde lezzet verici maddeler olarak, çeşni endüstrisinde, kozmetik ve parfümeri gibi çok çeşitli alanlarda kullanılırlar. Ayrıca tıp, eczacılık, aromaterapi gibi birçok alanda, deodorantlar ve koku gidericilerde de kullanılırlar. Son yıllarda, uçucu yağların biyositler ve böcek kovucuları (insektisit) olarak önem teşkil etmeleri, antimikrobiyal potansiyelleri hakkında daha detaylı bir araştırmaya yol açmıştır. Uçucu yağlar aynı zamanda kimyasal

sentez için başlangıç malzemeleri olarak ticari potansiyele sahip maddelerin doğal kaynaklarıdır. Bu kadar geniş kullanım alanının olması uçucu yağların üretimi için bir fırsattır (Başer 2010).

Bitki materyali, ağırlıklı olarak biyolojik bir sürecin ürünü olduğundan uçucu yağın bileşimi birçok faktöre göre değişmektedir. Bu faktörler aşağıda detaylı olarak açıklanmıştır.

Genetik Varyasyon ve Bitki Islahı

Uçucu yağlardaki fenotipik varyasyon, çarpıcı duyuşal özellikleri nedeniyle çok erken tespit edilmiştir. Yüksek kimyasal çeşitlilik nedeniyle, istenen kemotiplerin seçilmesi, oldukça homojen ve tekrarlanabilir popülasyonlara yol açar. Ancak Murray ve Reitsema (1954) “bitki yetiştirme programının en azından ana uçucu yağ bileşiklerinin kalıtımı hakkında temel bir bilgi gerektirdiğini” belirtmişlerdir. Bu tür genetik çalışmalar son 50 yılda özellikle nane familyasının bir dizi türü ile gerçekleştirilmiştir (*T. vulgaris*: Vernet 1976, *Ocimum sp.*: Sobti vd. 1978, Gouyon ve Vernet 1982, *P. frutescens*: Koezuka vd. 1986, *M. recutita*: Horn vd. 1988, Massoud ve Franz 1990, *Mentha sp.*: Croteau 1991). Uçucu yağ içeriği ve bileşimi dışında, bu bitkiler yetiştirilirken, ilgili bitki kısmının yüksek ve stabil verimi, haşere ve hastalıklara karşı dirençleri gibi özellikleri önem arz etmektedir (Franz 1999).

Bitki Islahı ve Fikri Mülkiyet Hakları

Uçucu yağ tesisleri biyolojik, kültürel ve teknolojik kaynaklardır. Doğadan toplanan veya evcilleştirme ve bitki ıslahı yoluyla geliştirilen türler bulunmaktadır. Bitki materyali yabani olarak toplandığı ve geleneksel olarak kullanıldığı sürece, herhangi bir fikri mülkiyet olmaksızın kültürel mirasın bir parçasıdır ve bu nedenle örneğin patentlerle korunması mümkün değildir. Yeni bir bitki veya madde bulmak bile teknik öğretimin eksik olması nedeniyle bir buluş değil, “doğal doğada” bir keşiftir.

Aromatik bitkiler ve uçucu yağ bitkilerinin seçimi ve genetik gelişimi, kapsamlı fitokimyasal ve muhtemelen moleküler biyolojik araştırmaların gerekliliği nedeniyle

sadece zaman alıcı olmakla kalmaz, aynı zamanda oldukça pahalıdır. Buna ek olarak, birkaç istisna dışında (örneğin nane, lavanta, karanfil), tür başına dönüm geleneksel tarım ve bahçecilik ürünlerine kıyasla oldukça sınırlıdır. Son olarak, uzun ömürlü olmaları veya yarılanma ömürlerine ilişkin piyasa belirsizlikleri olan birçok “moda mahsulü” vardır. Dikkate alınması gereken genel maliyet/fayda oranı, uçucu yağ bitkisi yetiştiriciliğini ekonomik olarak riskli hale getirir ve yeterince güçlü bir bitki fikri mülkiyet hakkı (IPR) olmadığı sürece bitki yetiştiricileri için herhangi bir teşvik yoktur (Franz 2001).

Bitki Bölümleri Arasındaki Morfogenetik ve Ontogenetik Varyasyon

Uçucu yağların oluşumu, doku farklılaşmasına ve ilgili bitkinin ontogenetik fazına bağlıdır. Bu bilgiler, doğru bitki parçalarını doğru zamanda hasat etmek için gereklidir. Bitki kısımları arasındaki farklarla ilgili olarak, tarçının (*Cinnamomum zeylanicum*) kök, kabuk ve yaprak yağlarının önemli ölçüde farklı olduğu bilinmektedir. Kabuktan elde edilen yağda camphor ve linalool miktarı baskınken yapraklarda eugenol miktarı baskındır (Wijesekera vd. 1974). *Aframomum giganteum*'da köksap (rizom) uçucu yağı β -caryophyllene ve türevlerinden oluşurken, yaprak uçucu yağı terpinen-4-ol bakımından zengindir (Agnaniet vd. 2004). Rutaceae familyasından narenciye yaprakları yağında geranial hakimken greylift yaprağı yağında sabinene hakimdir. Greylift kabuğu neredeyse sadece limonene içerir, ancak narenciye kabuğu yağı β -pinene ve limonene bileşimi gösterir (Gancel vd. 2002). *Phellodendron sp.*, çiçek ve meyve yağlarında limonene ve myrcene; yaprak yağlarında ise α -farnesene ve β -elemolun zengin olduğu bulunmuştur (Lis vd. 2004, 2006).

Apiaceae familyası bitkilerinin arasındaki uçucu yağ bileşimindeki farklılıklar, Kubeczka vd. tarafından kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Örneğin, anasonun (*Pimpinella anisum*) meyve kısmı uçucu yağının kök kısmı uçucu yağı ile karşılaştırılması sonucu önemli farklılıklar olduğu görülmüştür. Sadece trans-anetholden (%95) oluşan meyve yağının aksine, kök uçucu yağı anetholün yanı sıra önemli miktarlarda germacrene, β -bisabolen ve α -zingiberene içerir (Kubeczka vd. 1986).

Polonya'da yetiştirilen maydanoz çeşitlerinin kök ve yaprak tohum yağları karşılaştırılmıştır. Kök maydanoz tohumları uçucu yağı yüksek konsantrasyonlarda apiole ve daha düşük konsantrasyonlarda myristicin içermektedir. Yaprak maydanoz tohumlarında ise, myristicin içeriği genel olarak apioleden daha yüksekti (Kurowska ve Galazka 2006). Bu çalışmadan önce Franz ve Glasl (1976) maydanoz tohumu yağlarında farklı bitki parçalarının uçucu yağ bileşimini karşılaştırarak benzer sonuçlar yayınlamıştır.

Figueiredo vd. (1997) uçucu yağ taşıyan çok sayıda türde, yağ bileşiminin bitki parçaları arasında önemli ölçüde farklılık gösterdiğini ancak her bitkide oldukça benzer bir yağ bileşimi oluşturan bitki türlerinin de olduğunu belirtmiştir (örneğin; karanfil).

Dikkate alınması gereken bir diğer konu ise bitkinin ve bitki organlarının gelişim aşamasıdır, çünkü uçucu yağların oluşumu faza bağlıdır. Çoğu bitkide, tüm bitkisel gelişim boyunca uçucu yağ üretiminde önemli bir artış vardır. Özellikle çiçek tomurcuğu oluşumu ile tam çiçeklenme arasındaki üretken fazda, meyve veya tohum oluşumuna kadar, yağ veriminde ve bileşiminde kayda değer değişiklikler gözlemlenebilir. Açıkçası, salgı yapılarının (yağ bezleri, kanallar vb.) oluşumu ve uçucu yağ biyosentezi ile farklı olgunlaşma aşamaları arasında güçlü bir ilişki vardır (Figueiredo vd. 1997).

Rezene (*Foeniculum vulgare*) üzerine yapılan araştırmalar, rezene tohumlarını toplamak için en uygun zamanın, anethole içeriğinin olgunlaşmamış tohumlarda <%50, tam olgunlukta>%80 olması nedeniyle tam olgunluk aşaması olduğunu ortaya koymuştur. (Marotti vd. 1994). Dereotunda (*Anethum graveolens*) uçucu yağ içeriğinin genç filizlerde sadece %0.1'ken olgunlaşmış bitkide %1'den fazla olduğu görülmüştür (Gora vd. 2002).

Asteraceae familyası bitkileri arasında çiçekler ve çiçekli kısımlar ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Papatyada (*Matricaria recutita*), çiçek tomurcuklarının uçucu yağ içeriği %0.8 ila %1 arasındadır, ancak bu aşamadaki yağ verimi oldukça düşüktür. Çiçeklenmenin başlangıcından itibaren, yağ içeriği tam çiçeklenme olana kadar artar ve

çiçek başlarının çürümesiyle tekrar azalır. Tam çiçeklenme sırasında chamazulene miktarı zirveyi görürken, farnesene ve α -bisabolol miktarı çiçeklenmenin başlangıcından itibaren azalır ve bisabolol oksit miktarları yükselir (Franz vd. 1978). *Tagetes minuta*'nın farklı gelişim aşamalarındaki uçucu yağı Worku ve Bertoldi (1996) tarafından araştırılmıştır. Çiçek tomurcuğu oluşumundan önce yağ içeriği sadece %0.45 iken olgunlaşmamış tohum aşamasında %1.34 olduğu görülmüştür. Bu dönemde cis-okimen %7.2'den %37.5'e yükselmiş ve okimenon neredeyse %40'tan %13.1'e gerilemiştir. Sadece cis- ve trans-tagetonda çok az değişiklik gözlenmiştir. Benzer sonuçlar Chalchat vd. (1995) tarafından yapılan bir çalışmada da görülmüştür.

Ömürleri boyunca, her biri değişen yağ konsantrasyonları ve bileşimleri ile belirli bir ontogenetik aşamaya karşılık gelen beş ayrı yaprak türü geliştirdikleri için okalıptüs ile ilgili bir durum bildirilmiştir (Doran 2002). Genellikle yağ içeriği gençlerden olgunlaşan ve lignifiye olmamış yapraklara doğru artar, yaprak lignifikasyonundan sonra azalır. Aynı durum yağdaki 1,8-cineole konsantrasyonu için de hemen hemen geçerlidir. Literatürle karşılaştırıldığında, yaprak olgunluğunun çeşitli aşamalarında konsantrasyonda bazıları sabit kalan, bazıları artan ve azalan karmaşık bir niceliksel değişim modeli ile belirlendiği sonucuna varılmıştır. Tsiri vd. (2003), Yunanistan'da bir yıl boyunca *Eucalyptus camaldulensis*'in yapraklarındaki uçucuları araştırmış ve yaz aylarında pik yaptığını, kış aylarında en düşük verim ile yağ konsantrasyonunun mevsimsel bir değişimini bulmuşlardır. En yüksek konsantrasyona sahip bileşen, hasat zamanına bakılmaksızın 1,8-cineole (%25.3-44.2) idi. Bununla birlikte, tüm yağ bileşiklerinin çeşitliliği ne mevsimsel ne de yaprak yaşı veya pozisyonu ile ilgili net bir eğilim göstermemiştir. Doran (2002) bu nedenle genotipik farklılıkların okalıptüslerdeki mevsimsel veya çevresel etkilere ağır bastığı sonucuna varmıştır.

Labiatae familyası uçucu yağlarının ontogenezi ve mevsimsel değişimi ile ilgili kapsamlı bir literatür bulunmaktadır. Özellikle bu bitki ailesi için, genç ve olgun yaprakların uçucu yağ içeriği ve bileşimi üzerinde büyük farklılıklar olduğu bildirilmiş ve dolayısıyla yağ kalitesini önemli ölçüde etkileyebileceği görülmüştür. Genellikle, genç yapraklar yaşlı yapraklara kıyasla alan birimi başına daha yüksek uçucu yağ içeriği gösterir. Ancak en yüksek yağ verimine çiçeklenme döneminde ulaşılır, bu nedenle yağların çoğu çiçekli

bitkilerden üretilir. Werker vd. (1993) yaptıkları çalışma sonucu genç fesleğen (*O. basilicum*) yapraklarının %0.55 uçucu yağ içerirken, olgun yaprakların içeriğinin sadece %0.13 olduğunu fark etmiştir. Aynı durum, uçucu yağın genç yapraklardan (%0.54) yaşlanan yapraklara (%0.38) doğru düştüğü *O. Sanctum* bitkisi için de geçerlidir (Dey ve Choudhuri 1983). Çeşitlere göre, farklı hasat zamanları önerilmektedir. *O. sanctum*'da eugenol (%52.2-60.3) ve methyl eugenol (%2.0-6.6) içeriği genç yapraklardan yaşlanan yapraklara doğru azalırken, β -caryophyllene miktarı %20.8'den %30.2'ye yükselir (Dey ve Choudhuri 1983).

Kokkini vd. (1996) yaptığı çalışmada kekiklerin ilkbahar ve sonbaharda carvacrol (thymol) oranına göre daha yüksek oranda p-cimene içerdiğini, ancak yaz aylarında carvacrolün hâkim olduğunu bildirilmiştir.

Lemli (1955) yaptığı çalışmada muhtemelen en çok çalışılan aromatik bitki olan naneyi (*Mentha piperita*) kullanılmıştır. Gelişim sürecinde nanedeki menthol oranının arttığı gözlenmiştir. Lawrence (2007) ise olgunlaşmamış bitkilerden olgunlaşmış ve yaşlı bitkilere doğru menthol içeriğinin arttığını (%34.8-39.9-48.2) ve buna bağlı olarak menthon içeriğinin önemli ölçüde azaldığını (%26.8-17.4-4.7) göstermiştir. Tam çiçeklenme döneminde, nane yağı sadece %36.8 menthol, %21.8 menthon, %7.7 menthofuran ve yaklaşık % 3 pulegon içerir, çiçek yağları menthon ve pulegon açısından daha zengindir ve yüksek miktarda menthofuran içerir (Hoeltzel 1964, Franz 1972). Bununla birlikte, gelişim aşaması büyük ölçüde çevresel koşullara, özellikle gün uzunluğuna bağlıdır.

Cevresel Etkiler

Bitkilerde uçucu yağ oluşumu, özellikle gün uzunluğu, ışık, sıcaklık ve su temini gibi iklim koşullarına bağlıdır. Tipik bir uzun gün bitkisi olan nane, vejetatif fazdan üretken faza geçmek için minimum gün ışığına ihtiyaç duyar. Bunun sonucunda, uçucu yağ bileşiminde menthondan, menthol ve menzil asetata bir değişiklik izler (Hoeltzel 1964). Franz (1981) Münih/Almanya'da ve İzmir/Türkiye'de altı nane klonunu test etmiştir.

Çiçeklenmenin başlangıcı aşamasında, daha kuzeyde bölgede bulunan klonların, Akdeniz bölgesindekilere kıyasla çok daha fazla menthol içerdiğini tespit etmiştir.

Franz vd. (1986), Güney Finlandiya, Orta Avrupa ve Batı Türkiye'de üç farklı bölgede papatya türü ile vejetatif olarak çoğaltılan bitkilerle ekolojik deneyler gerçekleştirmiştir. Yağ içeriği ile ilgili olarak, çiçek oluşumu, çiçeklenme dönemi ve uçucu yağ sentezi arasında bir korelasyon gözlemişlerdir. Çiçeklenme aşaması ne kadar kısa olursa, yağ oluşumu için uygun zaman o kadar az ve dolayısıyla yağ içeriği o kadar düşüktü.

Diğer çevresel faktörler, örneğin toprak özellikleri, su stresi gibi faktörler bitki türlerinin verimliliğini etkiler, bu durumda yağ verimi de etkilenir, ancak uçucu yağ oluşumu ve bileşimi üzerinde daha az etkisi vardır (Figueiredo vd. 1997, Salamon 2007).

Yetiştirme ve Hasat

Uçucu yağ taşıyan bitkiler, tropikal veya subtropikal bölgelerde, Akdeniz bölgelerinde, ılıman ve hatta kurak bölgelerde yetiştirilen yıllık, iki yıllık veya çok yıllık bitkileri, çalılar ve ağaçları içerir.

Doğrudan ekim yapıldığında yetiştirme yöntemi ve zamanlaması, mahsul gelişimini ve önceki bölümde belirtildiği gibi ürünün kalitesini etkiler. Klonal çoğaltma (Goehler vd. 1997, Nicola vd. 2006, El-Keltawi ve Abdel-Rahman 2006) veya in vitro üretim (Figueiredo vd. 1997, Mendes ve Romano 1997), özellikle yüksek maliyet nedeniyle bitkinin çoğaltılması için ikinci yöntemdir. In vitro uçucu yağ üretimi fizyolojik deneylerde bir ilgi görmüş, ancak şimdiye kadar pratik bir önemi olduğu görülmemiştir. Bitki beslemesi ve gübrelemeyle ilgili olarak, çok sayıda yayın bitki büyümesi, gelişimi ve biyokütle verimi için önemini kanıtlamıştır. Uçucu yağ verimi, açıkça, bitki biyokütlesine bağlıdır; yağ yüzdesi kısmen bitki canlılığı ve metabolik aktiviteden etkilenir. Optimum gübreleme ve su temini, örneğin mercanköşk, kekik, fesleğen ve kişnişte (Menary 1994) daha iyi büyüme ve yağ içeriği ile sonuçlanmış, aynı zamanda olgunlaşmayı geciktirerek olgunlaşmamış lezzetlere neden olmuştur.

Franz (1972) azot ve potasyumun nane uçucu yağ oluşumu üzerindeki etkisini araştırmıştır. Daha yüksek azot arzının biyokütleyi arttırdığını ancak çiçeklenene kadar bitki gelişimini geciktirdiğini, daha yüksek potasyum arzının ise olgunlaşmayı zorladığını göstermiştir. Azotun artmasıyla, daha düşük menthol ve daha yüksek menthon içeriği ile daha yüksek bir yağ yüzdesi gözlenmiştir; potasyum arzı, daha fazla menthol ve daha az yağ miktarıyla sonuçlanmıştır. Karşılaştırılabilir sonuçlar *Rosmarinus officinalis* için Martinetti vd. (2006) ve *Timus vulgaris* için Omidbaigi ve Arimandi (2002), azot ve fosfor gübrelemesinin bitki verimi ve uçucu yağ içeriği üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu, ancak thymol yüzdesini değiştirmediğini göstermiştir. Ayrıca *Cymbopogon winterianus* azot arzına daha yüksek yağ verimi ile karşılık vermiş, ancak geraniol içeriği üzerinde hiçbir etkisi bulunamamıştır (Munsi ve Mukherjee 1986).

Papatya (*Matricaria recutita*) ile yapılan deneyler, azot ve fosfor için yüksek besleme seviyelerinin uçucu yağ içeriğinde değişikliğe yol açtığını, ancak potasyum dozlarını yükseltmenin olumsuz bir etkisi olduğunu göstermiştir (Franz vd. 1983). Azot miktarının artırılması ile çiçek oluşumu gecikmiş ve daha uzun sürmüş; potasyum miktarının artırılması ile çiçeklenme faz süresi azalmış, bu da uçucu yağ üretimi için mevcut süreyi etkilemiştir. Bu, ilgili 14C-asetat etiketleme deneyleri ile doğrulanmıştır (Franz 1981). Uçucu yağın bileşimi üzerinde neredeyse hiçbir etki gözlenmemiştir. Ayrıca Salamon (2007) tarafından özetlendiği gibi bir dizi denemede de aynı sonuca ulaşmıştır.

Tuzluluk ve tuz stresi tarımda özellikle subtropikal ve Akdeniz bölgelerinde giderek daha fazla önem kazanmaktadır. Bazı uçucu yağ bitkileri, örneğin *Artemisia sp.* ve *Matricaria recutita* (papatya) nispeten tuza karşı dayanıklıdır. Ayrıca kekik (*Thymus vulgaris*), sulama suyundaki tuzlulukta 2000 ppm'e kadar iyi bir tolerans gösterdi, ancak bu konsantrasyonların üstünde ciddi hasarlara neden olmuştur (Massoud vd. 2002). Daha yüksek tuzluluk oranı yağ içeriğini azaltmış, ancak p-cimenede bir artış gözlenmiştir. Son zamanlarda Aziz vd. (2008) çeşitli nane türlerinde tuz stresinin büyüme ve uçucu yağ üzerindeki etkisini araştırmıştır. Tuzluluk, büyümeyi ciddi ölçüde düşürmüştür; menthon içeriği artırırken menthol içeriğini %1'in altına düşürmüştür.

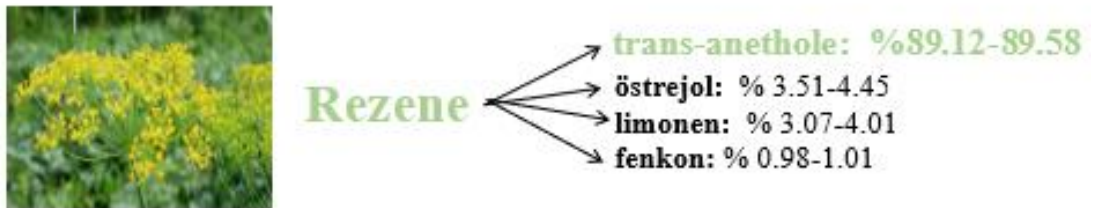
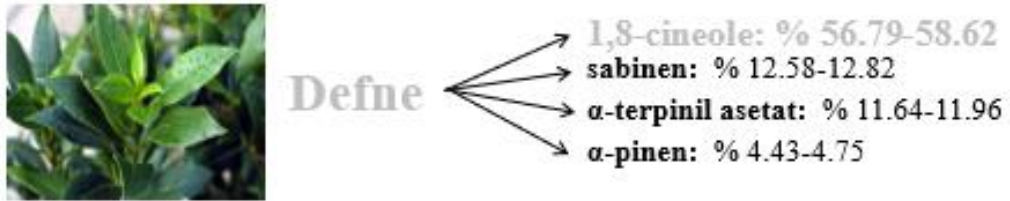
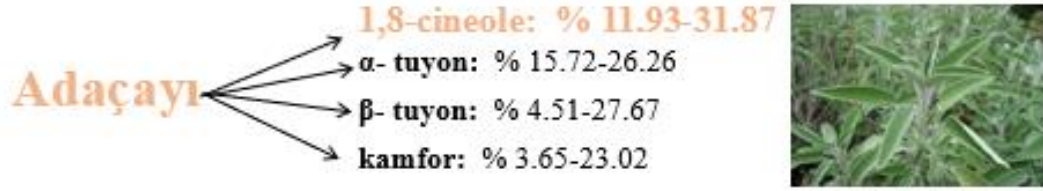
Bitki üretiminde dikkat edilmesi gereken diğer problemler ağır metal kontaminasyonu, hastalık kaynaklı hasar ve bitki koruma ürünleri kalıntısıdır. En önemli toksik ağır metallerden Cd, Hg, Pb ve Zn bitki enzim sisteminde kofaktör olarak işlev görebildikleri için bitki büyümesini ve dolaylı olarak uçucu yağı etkileyebilir. Ancak kirletici madde oldukları için damıtma sonrası kalıntısında bunlara rastlanmıştır (Zheljazkov vd. 1996, 1997). Uçucu yağların üretiminde daha önemli olan, bitki materyaline zarar veren ve bazen biyosentezde değişikliklere neden olan zararlılar ve hastalıklardır; fakat bu konuda çok bilgi bulunmamaktadır.

Uçucu yağ üretilen tesislerin kalitesi ve güvenliği, tüketici açısından en yüksek önceliğe sahiptir. İlgili talepleri karşılamak ve bitkilerin özenle üretilmesini sağlamak için kalite ve güvenlik önlemlerine ihtiyaç vardır, böylece yabani toplama, yetiştirme, işleme ve depolama sırasındaki olumsuz etkilerin kaliteyi sınırlandırmasının önüne geçilebilmektedir. Bu sorunların üstesinden gelmek ve tesislerde istikrarlı, uygun maliyetli, kaliteli ve sürdürülebilir yağ üretimi yapılarak tedarik edilmesini sağlamak için son yıllarda ulusal ve uluslararası düzeyde iyi tarım uygulamaları (GAP) ve sürdürülebilir yabani toplama (ISSC) standartları oluşturulmuştur.

Sonuç olarak uçucu yağlar üretilirken bitki ile alakalı bir dizi maddenin dikkate alınması gerektiği ortadadır. Malzemenin özgünlüğüne dayanan ve kalite üzerinde bilinen tüm etkilerin dikkate alınmasını ve uygun şekilde belgelenmesini sağlayan bir kalite yönetimi oluşturulmalıdır. Bu, uluslararası standartların ve düzenlemelerin artan gereksinimlerini karşılamak için yapılmalıdır. Ayrıca, çok sayıda veri ve bilginin mevcut olduğunu, ancak bazen sonuçların tekrarlanabilirliğinin zayıf olması nedeniyle literatürde hala bazı açıklar bulunmaktadır. Öte yandan, bu, uçucu yağ taşıyan bitkiler alanında daha fazla araştırma çalışması şansı sunmaktadır.

Bu yüksek lisans tez çalışmasında buhar distilasyonuyla üretilen uçucu yağların nitel analizi ana etken madde içeriği temel alınarak yapılmıştır. Her bir bitkiden üretilen uçucu yağda % olarak en çok bulunan etken maddeler literatürden (Preedy 2016) bulunmuş ve

şekil 2.8’de verilmiştir. Her bir bitkinin uçucu yağı için bu etken maddelerden en baskın olanlar ana etken madde olarak belirlenmiştir.



Şekil 2. 8 Adaçayı, defne, lavanta ve rezene yağlarında bulunan ana etken maddeler

2.1.5.3 Analiz yöntemleri

İnsanlığın ilk zamanlarından bu yana uçucu yağlar dünyada farklı yerlerde sağlık, gıda ve kozmetik gibi endüstrilerde kullanılmaktadır. Ürünün yeterliliğini, raf ömrünü ve saklama koşullarını belirlemek için uçucu yağların kalite kontrolü gereklidir. GC/FID, uçucu yağlarda bileşimin belirlenmesi için geleneksel bir teknik iken GC/MS ise nitel analiz için kullanımı en yaygın analitik tekniktir. LC/MS/MS gibi tirelenmiş teknik kullanımı, uçucu yağdaki bileşenlerin yapısı ile ilgili önemli bilgiler ortaya koymaktadır. GC analizine bir alternatif ise HPLC'dir, ancak literatürde HPLC kullanılarak uçucu yağ analizi ile ilgili az sayıda yayın bulunmaktadır. Çok boyutlu kromatografi, daha yüksek çözünürlük sağlayan bir yaklaşımdır. ¹³C-NMR spektroskopisi, uçucu yağ analizi için tamamlayıcı bir araçtır. Kütle spektrometrisine (GC) göre bu yöntemin avantajı, stereoizomerlerin ve termal olarak kararsız bileşiklerin tanımlanması; dezavantajı ise küçük yağ bileşenlerini tanımlayamamasıdır. GC analizi için ¹H-NMR umut vadeden sonuçlar vermiş, ancak uçucu yağ analizi ile ilgili daha fazla araştırma yapılması gerekmektedir.

Kütle spektrometresi/gaz kromatografisi (GC/MS), uçucu yağların kimyasal olarak bileşiminin belirlenmesi için en sık kullanılan yöntemdir. Son zamanlarda çok sayıda yayında, farklı bitki materyallerinden üretilen uçucu yağların GC/MS ve GC/FID analiziyle alakalı çalışmalardan bahsedilmiştir. Marriott vd. (2007), gaz kromatografisi ile uçucu yağ analizine yönelik enstrümental yaklaşımların doğasını ana hatlarıyla belirtmiştir. HPLC, bazı uçucu yağların ve/veya bazı bileşik gruplarının analizi için tamamlayıcı ve hatta alternatif bir yöntemin temsilcisidir. Çok boyutlu GC, LC ve LC/GC gibi yeni tekniklerin, uçucu yağlar gibi karmaşık matris analizi için iyi olduğu belirtilmektedir (Marriott vd. 2007).

2.1.5.4 Deneysel tasarım

Optimizasyon, belirli koşullar altında mümkün olan en iyi sonucu ya da optimal çözümü elde etme çabasıdır. Mühendislik sistemlerinin tasarımında, geliştirilmesinde, işletiminde

ve bakımında ortak amaçlar; maliyeti en aza indirirken, ürün kalitesi ve işletme verimini ve dolayısıyla karı en üst düzeye çıkarmaktır. Bu amaçlara ulaşmanın verimli ve sistematik bir yolu, üretilebilirlik/performans (verim), kalite ve maliyet için tasarım ve süreç optimizasyonudur. Bu amaçla, ilgili optimizasyon yöntemleri uygulanarak ve olası tüm alternatifler arasında uygun teknolojik ve yönetsel kararlar alınarak verimli hale getirilmelidir (Edgar ve Himmelblau 1989).

Optimizasyon, getirilen kısıtlamalara veya kısıtlamalara tabi olan belirli karar değişkenlerinin bir fonksiyonunun optimum (maksimum veya minimum) değerini veren koşulları bulma süreci olarak tanımlanabilir (Taguchi ve Phadke 1989). Optimizasyon, istenmeyen bir miktarı en aza indirme veya istenen miktarı en üst düzeye çıkarma işlemidir. İstenen değeri sağlayan koşullara (işletme değişkenleri) optimum koşullar, tüm uygulanabilir tasarımların en iyisi ise optimum tasarım olarak adlandırılır. En genel tabiriyle optimizasyon, bir kararı, bir tasarımı veya bir sistemi olabilecek en mükemmel, etkili veya işlevsel hale getirme çabası ve sürecidir.

Ortogonal faktöriyel tasarım yöntemi, 3 ve üzeri sayıda parametrenin bulunduğu ve bunların yanıtlar üzerinde etkisinin incelendiği optimizasyon çalışmalarında kullanılmaktadır. Kısmi faktöriyel tasarım yöntemlerinden biri olup, özellikle laboratuvar veya pilot ölçekteki çalışmaların endüstriyel ölçekteki çalışmalara ışık tutması amacıyla en sık kullanılan yöntemlerden biridir. İstatistiksel anlamda etkili ve yorumlanmasının kolaylığı bu yöntemin avantajlarıdır (Franklin ve Bailey 1977, Dey 1985).

Bu yüksek lisans tez çalışmasında istatistiksel deneysel tasarım yöntemi olarak ortogonal faktöriyel tasarım yöntemi kullanılmış ve çok amaçlı optimizasyon yapılmış, istenebilirlik (desirability) fonksiyonu yaklaşımı kullanılmıştır. Optimizasyon yöntemi seçimi; sistem kısıtlarından ötürü incelenecek faktörlerin sürekli olamayışı yani kategorik oluşundan kaynaklı olarak faktörlerin niceliksel değil niteliksel ifade taşıması kriterine göre yapılmıştır. Bu tez çalışmasında kullanılan optimizasyon yönteminde 4 faktörün (bitki miktarı, g; su miktarı, mL; işletim sıcaklığı, °C; işletim süresi, sa) 2 yanıt (η_1 : üretim verimi, η_2 : ana etken madde içeriği) üzerine etkisi incelenmiş, her bir faktörün düşük veya

minimum (-1) ve yüksek veya maksimum (+1) olmak üzere iki seviyesi vardır. Optimizasyon çalışmasında her iki yanıt değişkeninin de maksimize edilmesi amaçlanmıştır.

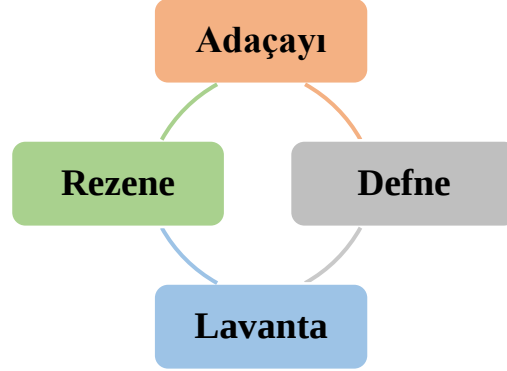
2.1.6 Tez kapsamında çalışılan bitkiler

Türkiye gerek farklı iklim yapısı ve coğrafyası, gerekse genetik 3 merkezin kesişiminde bulunması kaynaklı olarak bitki çeşidi yelpazesi açısından önemli bir konumdadır. Ülkemizdeki bitki çeşidi sayısı yapılan son incelemelerle 9,000'i üzerinde olup, bunun neredeyse 3,000 tanesi endemik türlerden oluşmaktadır. Endemik tür, yalnızca belli bir alan ya da bölgede yayılımı olan ve başka hiçbir yerde yetişemeyen türleri ifade eder. Komşu ülkelerle kıyas yapıldığında endemik çeşit ve tür zenginliği anlamında ülkemiz ilk sıradadır. Avrupa'daki tür sayısı toplam 12,500 civarında iken, bunun 2,500 kadarı endemik türdür. Ülkemizde tek başına Avrupa kıtasından daha fazla endemik tür bulunmaktadır. Avrupa yüzölçümü Türkiye'nin 15 katıdır, bu durumda ülkemizdeki endemizm oranının ne denli önemli olduğu ortadadır (Ekim vd. 2000, Gürbüz 2002, Page ve Olds 2004).

Tıbbi ve aromatik bitkiler sadece tedavi amaçlı değil; baharat, gıda ve içecek olarak, ayrıca parfümeri, kozmetik, insektisit amaçlı da kullanılmaktadır. Sayısı net olarak bilinmemekle birlikte ülkemizde farklı amaçlarla yaklaşık 2000 tür bitkinin kullanıldığı tahmin edilmektedir. Türkiye'de dış ve iç ticareti yapılan tıbbi ve aromatik bitkiler ile alakalı kapsamlı bir çalışmaya göre tür sayısı (tür altı da dahil) 347 adet olup, bunlardan 139 türün ihracı yapılmaktadır (Özhatay vd. 1997, Gürbüz 2002).

Ülkemizde yetişen bitki türleri 145 familya içerisinde toplanmaktadır. Tür sayısı olarak en zengin familyalar sırasıyla *Poaceae*, *Asteraceae*, *Fabaceae*, *Brassicaceae*, *Lamiaceae*'dir (Özgen vd. 1995, Ekim vd. 2000, Gürbüz 2002).

Bu tez kapsamında çalışmalar dört farklı bitki ile yürütülmüştür. Bu bitkiler; uçucu yağlarının aynı yöntemle elde edilebilmesi, aynı bölgede yetişebilmeleri, devlet tarafından üretim desteği verilmesi ve ana etken maddelerine göre kullanım alanlarının yakın olması dolayısıyla seçilmiş ve **şekil 2.9**'da gösterilmiştir.

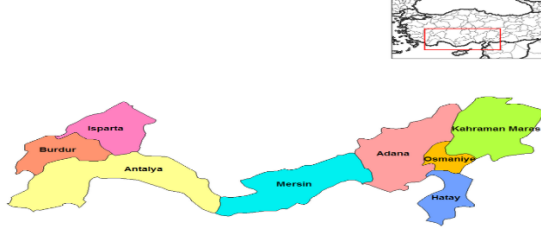


Şekil 2. 9 Tez kapsamında çalışılan bitkiler

Adaçayı

Latince adı ile “*Salvia*”, cinsi Ballıbabagiller (*Lamiaceae*) familyasına ait olan bitkilerdir. Dünyada yaklaşık 900 türle temsil edilirken çeşitlilik merkezleri Amerika, Güney Amerika, Doğu ve Güneybatı Asya olarak bilinmektedir. Anadolu coğrafyası, Asya bölgesindeki 95’e yakın tür ve tür altı birey, 54’e yakın endemik tür ve %51’e varan endemizm oranı ile önemli bir bölgedir.

Genelde hoş kokulu bitkilerin olduğu ve 45 cins ile temsil edilen *Lamiaceae* (Ballıbabagiller) familyası mensupları farmakoloji ve parfümeride sıkça kullanılmaktadır. Bu familya pek çok önemli cinsi içermekte olup, en önemlilerinden biri Türkçe’de adaçayı ismi verilen *Salvia*’dır. Adaçayı, *Salvia* türlerine verilen genel bir ad olup *Lamiaceae* familyasının en fazla tür içeren cinslerinden birisidir. Orta Amerika, Güneybatı ve Orta Asya’da yayılım gösteren yaklaşık 1000 türü içermektedir (Bown 1995, Duman ve Byfield 2000, Walker ve Sytsma 2007). Türkiye’de toplam 109 (97 tür, 4 tür altı ve 8 varyete) adaçayı taksonu bulunduğu ve bunlardan 51 türün endemik olduğu (Davis 1982, Nakipoğlu 1993, Seçmen vd. 2008, Karık vd. 2013) ve 40’tan fazlasının Akdeniz Bölgesi’ne özgü olduğu bildirilmiştir (İnce ve Karaca 2015).



Şekil 2. 10 Ülkemizde adaçayının en çok yetiştiği bölge haritası

Ülkemiz, iklim yapısı ve üç farklı gen merkezinin kesişim noktasında bulunması sayesinde bitkisel tür varyetesi açısından zengin bir floradır. Tıbbi ve aromatik bitkiler, bu zenginlik içerisinde önemli bir yer tutmaktadır. *Salvia*, birçok amaç için kullanılan türlerin toplandığı cinslerden biridir. Türkiye’de 51 *Salvia* türü endemik olup, bu cinsin endemizm oranı fazlasıyla yüksektir. *Salvia* türleri ülkemizin her bölgesinde bulunmasına rağmen, ağırlıklı olarak İç Anadolu ve Akdeniz bölgelerinde doğal olarak yetişmektedir (Şekil 2.10). *Salvia fruticosa*, *S. Cryptantha*, *S. multicaulis*, *S. tomentosa* ve *S. sclarea* gibi türlerin ticareti de yapılmaktadır (Davis 1982, Nakipoğlu 1993, Anonim 2005a, b, Doğan vd. 2008, Seçmen vd. 2008). Türkiye’nin yıllık adaçayı ihracatı değişmekle birlikte, yaklaşık 1200 ton civarındadır (Özgüven vd. 2005).



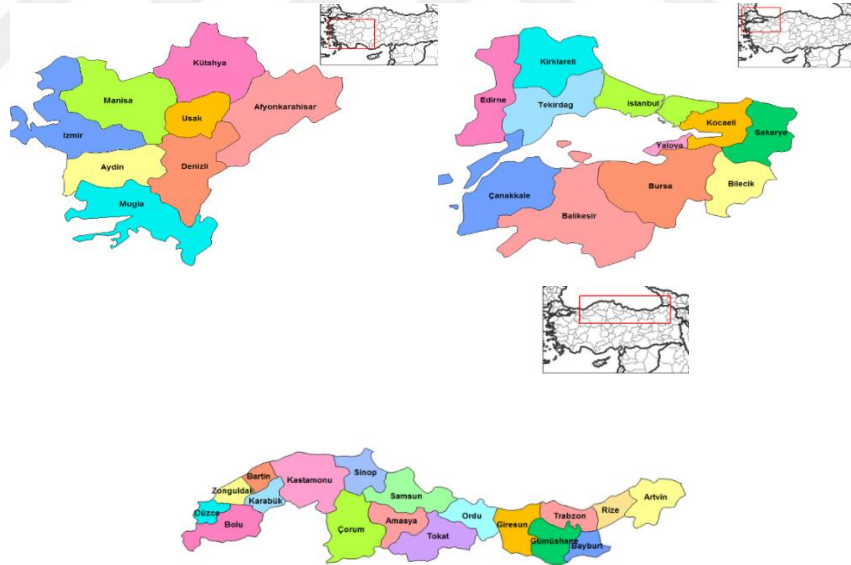
Şekil 2. 11 Adaçayı (*S. officinalis*) yağı

Adaçayı yağı (Şekil 2.11), boğaz ve ağız iltihaplanmaları ve irritasyonlarında kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalarda tonik, aromatik, terleme önleyici, karminatif (gaz giderici) ve karaciğer fonksiyonları üzerinde onarıcı etkileri olduğu da gözlemlenmiştir. Ayrıca özütü, merhem ve plaster şeklinde kullanımı da bulunmaktadır. Saf uçucu yağı, uzun süreli kullanımda epilepsiye benzer semptomlar oluşturmakta, gebelik ve emzirme

döneminde kullanılmamalıdır. Terleme bozukluklarında sulu preparatları ile tedavi tavsiye edilir. Aşırı dozları; hızlı kalp atışı, ateş, titreme gibi semptomlar oluşturmaktadır. Ayrıca adaçayı yağının, gram-pozitif ve gram-negatif bakterilere karşı etkisi olduğu gözlemlenmiştir (FFD Monografları 2011).

Defne

Akdeniz bitki örtüsüne ait bir ağaç olup en çok Türkiye, Cezayir, Suriye, İspanya, Portekiz, İtalya, Fransa, Yunanistan, Fas, Arnavutluk, Romanya, Kanarya Adaları'nda yetişmektedir. Defne yaprağı ihracata konu bir bitkisel hammadde ve Türkiye dünya pazarının %90'ına sahiptir. Defne, Türkiye'de kıyı kesimi boyunca süs bitkisi olarak yetiştirilmekte ya da doğal olarak yetişmektedir (Şekil 2.12). En yaygın olduğu iller Hatay, Kahramanmaraş, Antalya, Muğla, İzmir, Balıkesir, Bursa, İstanbul, Zonguldak, Kastamonu, Sinop, Trabzon ve Rize'dir (Davis 1982, Şafak ve Okan 2004, Ayanoğlu vd. 2010).



Şekil 2. 12 Ülkemizde defnenin en çok yetiştiği bölge haritası

Yapraklarını dökmeyen ve kırıldığında hoş bir koku yayan defne, eskiden olimpiyatlarda başarılı olan yarışmacılara ödül olarak verilirdi. MÖ 342'de Romalılar döneminde altın paraların üzerinde defne deseni bulunmaktaydı. Yunanlar ve Romalılar savaş ve spor

zaferlerinde defneden ta yaparlardı. Defne bitkisinin onları yıldıırıma karşı koruduğuna inanan Romalılar özellikle fırtınalı ve yağmurlu havalarda yanlarında defne dalı taşırlardı (Duke 1987, Anonim 1992, Duke 2008).

Lauraceae familyasının yaklaşık 45 cinsi ve 1000 kadar türü, *Laurus* cinsinin ise *Laurus nobilis* ve *L. canariensis* olmak üzere iki türü bulunmaktadır. *Laurus nobilis*’in ise, dar yapraklı “*angustifolia*” ve kenarları dalgalı “*crispa*”, “*aurea*” ve “*undula*” olmak üzere 4 alt türünün bulunduğu ile ilgili fikirler vardır. Defnenin (*Laurus nobilis*) lkemizde tek türü bulunmaktadır (Seçmen vd. 2004, Baydar 2009).



Şekil 2. 13 Defne (*L. nobilis*) yağı

Yapılan bazı araştırmalar, diyabet ilacıyla beraber defne yağının (Şekil 2.13) ağızdan alımının kan şekeri düzeyini dengelediğini göstermiştir. Ayrıca kolesterol seviyesinde de iyileştirme sağladığı gözlenmiştir. Epilepsi tedavisi, kepek ve terleme problemleri, şişkinlik gibi hazım sorunlarında uygulaması mevcuttur. İlaveten cilt problemleri, mide rahatsızlıkları, eklem ve kas ağrıları (romatizma) gibi birçok alanda kullanımı olup kanser tedavisinde uygulaması için de çalışmalar halen devam etmektedir. Doktor tavsiyesi dışında uzun süreli kullanılmamalı, gebelik ve emzirme döneminde olanlar kullanmamalıdır (Czygan vd. 1994).

Lavanta

Ballıbabagiller (*Lamiaceae*) familyasından *Lavandula* cinsini oluşturan Akdeniz kökenli bitkilerin ortak adıdır. Atlas Okyanusu çevresindeki adalarından Hindistan ve Akdeniz ülkelerine uzanan geniş bir coğrafyada yetişen lavanta türleri; çalı görünümünde olan, kırmızı, mor veya mavi renkte iek açan bitkilerdir. Türkiye’de özellikle Batı

Akdeniz bölgesinde yetişmektedir (Şekil 2.14). Yabani olarak ise Güney Fransa, Orta İtalya, Yugoslavya, İspanya ve Yunanistan'da yaygın bulunmaktadır. Ancak yabanilerin bulunduğu yerler dışında kültürü Bulgaristan, İngiltere, Amerika Birleşik Devletleri ve Kuzey Afrika ülkelerinde yapılmaktadır.



Şekil 2. 14 Ülkemizde lavantanın en çok yetiştiği bölge haritası

Kurutularak dolaplara konulan lavanta, giysileri böcek ve güve gibi haşeratlardan korur. *L. angustifolia* türünden boyacılıkta kullanılan esans elde edilir. Batı Anadolu'nun maki bölgelerinde yetişen ve halk arasında karabaş otu da denilen *L. stoechas* çiçeklerinden balgam söktürücü veya ağrı kesici olarak yararlanılır. Lavanta Ballıbabagiller (*Labiatae*) familyasıdır. Türkiye'de Kuzeybatı ve Güneybatı Anadolu'da yetişir. Yaz aylarında çiçek açan lavanta, çok yıllık ve çalimsı bir bitkidir. Daha çok ılıman iklim hakimiyetindeki batı bölgelerimizde yaygın olan lavantanın, ülkemizde yetişen iki türü bulunmaktadır. Bunlar, *L. stoechas* ve *L. angustifolia*'dır. Ayrıca kültürü yapılan, İngiliz lavanta çiçeği (*L. spica*) olarak bilinen türü de bulunur.



Şekil 2. 15 Lavanta (*L. angustifolia*) yağı

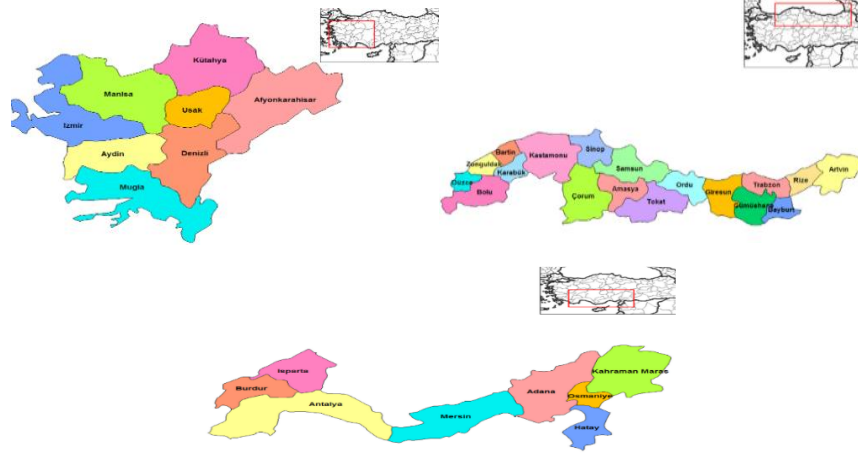
Lavanta yağı (Şekil 2.15), depresyon ve anksiyete tedavisinde dahilen, gevşemeyi sağlaması için solunum yoluyla kullanımı mevcuttur. Ayrıca iştah kaybı, dolaşım sistemi sorunları, mide şikayetleri ve uyku problemlerinde de kullanılır. Bazı eski kaynaklarda safra salgısını arttırdığı belirlenmiştir. Astım ve migren tedavisinde, idrar ve adet

söktürücü şeklinde ve baş-boğaz ağrısı, ishal için kullanılmaktadır. Kalp-damar hastalıklarında da kullanımı mevcuttur. Haricen kullanımı aromaterapötik şekilde uygulanır, özellikle topikal yanık tedavisinde yara iyileştirici olarak kullanılmaktadır (Anonymus 2007). Aşırı dozda kullanımın alerjik dermatite (ciltte tahriş) yol açtığı vakalarla bildirilmiştir. Kullanım süresi ile bağlantılı herhangi bir kayıt mevcut değildir (FFD Monografları 2011).

10 gönüllünün katıldığı bir çalışmada lavanta yağı buharının solutulmasıyla, kişide karar verme sürecinin belirgin bir biçimde uzadığı belirlenmiş, bu sinir sistemindeki sedatif (sakinleştirici) etkisi için bir kanıt niteliği taşımaktadır (Ghelardini vd. 1999). Yirmi dört gönüllü ile gerçekleştirilen bir diğer çalışmada ise lavanta yağının herhangi bir dış uyarıcıya tepkinin verilme süresini bariz bir şekilde uzattığı gözlenmiştir (Schulz vd. 2004).

Rezene

Halk arasındaki arap saçı, irziya, mayana gibi isimlerle anılan rezenenin Latince adı *Foeniculum vulgare*'dir. Anason ve rezene, *Foeniculum* familyasına mensup olup etkileri bakımından birbirlerine çok benzerdir. Yaz aylarında sarı çiçekler açan otsu bir bitkidir, kurak ve kayalık yerleri sever. Avrupa kökenli bir bitki olan rezene Almanya, İtalya, Fransa, Balkanlar ayrıca Kafkaslar ve Güney Asya'da yetişmektedir. Türkiye'de daha çok Akdeniz, Karadeniz ve Ege bölgelerinde yetiştirilmektedir (**Şekil 2.16**).



Şekil 2. 16 Ülkemizde lavantanın en çok yetiştiği bölge haritası

İl bazında en fazla rezene üretimi Burdur, Konya ve Antalya’da yapılmaktadır. *Foeniculum vulgare* bitkisinin baharat ve sebze olarak kullanılan çeşidinin dört tür altı bulunmaktadır. Bunlardan acı rezene ve tatlı rezene baharat ve ilaç bitkisi olarak değerlendirilirken diğer iki tür altı ise sebze olarak kullanılmaktadır.

Aromatik ve tıbbi bitkiler neredeyse bitkinin tümünde uçucu yağ bulundurur fakat bazı organların diğerlerine göre uçucu yağ oranı daha yüksektir. Uçucu yağca zengin organlar bitkinin uçucu yağ eldesi için hangi kısmının kullanılması gerektiğini göstermektedir. Adaçayı yaprakları diğer kısımlarına göre en yüksek uçucu yağ miktarına sahiptir. Defne ve lavanta bitkileri ise neredeyse tüm organlarında uçucu yağ bulundurmaktadır. Oransal olarak defnede yapraklar uçucu yağca daha zenginken, lavantada çiçekler uçucu yağca daha zengin organdır. Rezene ise bütün toprak üstü organlarında uçucu yağ bulundurmaktadır.



Şekil 2. 17 Rezene (*F. vulgare*) yağı-

Rezene yağı (**Şekil 2.17**), soğuk algınlığı, bronşit ve öksürük gibi üst solunum yolu rahatsızlıklarında, mide problemlerinde, şişkinlik ve kramp şikayetlerinde kullanılır (Czygan vd. 1994) Bağırsak ve midede hareketlenme sağlayarak spazm çözücü etki oluşturur. Ciltte ve solunum sisteminde alerjik reaksiyonlar oluşturması yan etkilerindendir. Ana etken madde olan anethole'e duyarlılığı bulunanların kullanmaması önerilir (FFD Monografları 2011). Anetholün aşırı kullanımı periferik sistemde olumsuzluğa yol açtığı için epileptik hastalar kullanmamalıdır (Zargari 1991). Doktor tavsiyesi haricinde uzun süreli kullanılmamalıdır (Czygan vd. 1994). Rezene yağında trans-anethole %60'tan fazladır (FFD Monografları 2011). Bir çalışmada, trans-anethole konsantrasyonuna bağlı olarak stimulus (uyarıcı) tepkiyi arttırdığı gözlenmiştir (Ghelardini vd. 2001).

Tez kapsamında çalışılan bitkiler için Türkiye'deki ekili alan (dekar) ve üretim (ton) (Anonim 2019) olarak **çizelge 2.2**'de verilmiştir. Çizelgedeki her bir renk her bir bitkiyi simgelemekte ve hangi bitkileri simgelediği aşağıda verildiği gibidir.

-  Adaçayı bitkisini simgelemektedir.
-  Defne bitkisini simgelemektedir.
-  Lavanta bitkisini simgelemektedir.
-  Rezene bitkisini simgelemektedir.

Çizelge 2. 2 Parfümeri, eczacılık vb. alanlarda kullanılan adaçayı, defne, lavanta ve rezene bitkilerine ait ekili alan ve üretim verileri

Yıl	Ekili Alan (dekar)	Üretim (ton)
2014	54	7
2015	30	4
2016	130	19
2017	536	80
2018	3681	411
2019	4123	557
2020	3951	428
Yıl	Ekili Alan (dekar)	Üretim (ton)
2014	12445	1266
2015	13669	1987
2016	15848	2289
2017	16413	2463
2018	17749	3458
2019	18642	3035
2020	26230	4123
Yıl	Ekili Alan (dekar)	Üretim (ton)
2014	509	123
2015	709	105
2016	2189	297
2017	3218	400
2018	5700	747
2019	6606	845
2020	8684	1040
Yıl	Ekili Alan (dekar)	Üretim (ton)
2014	15775	1862
2015	13848	1994
2016	15315	2198
2017	15512	2461
2018	17503	2464
2019	16525	2022
2020	23400	3067

2.2 Kaynak Özetleri

Bu bölümde uçucu yağ verimi ve kalitesinin (bileşim, kompozisyon) farklı kaynaklarda nasıl tanımlandığı literatürdeki ilgili kaynaklara atıf yapılarak açıklanmış, **çizelge 2.3**'te verilmiştir. Her ne kadar uçucu yağ veriminde genetik faktörlerin etkisi yüksek olsa da üretim yöntemi (Khajeh vd. 2004), işlem süresi (Cannon vd. 2013) ve kullanılan çözücü türünün de (Shamspur vd. 2012) bitkinin uçucu yağ verimi ve kalitesini etkilediği bildirilmiştir. Ayrıca farklı bitkisel materyaller kullanılarak farklı üretim yöntemleri ile uçucu yağ üretimi için yapılan optimizasyon çalışmalarına da yine bu bölümde yer verilmiş, **çizelge 2.4**'te gösterilmiştir.

2.2.1 Uçucu yağ üretimine ilişkin kaynak özetleri

Arabacı ve Bayram (2005) yaptıkları çalışma ile lavantanın Aydın ekolojik koşullarında yetiştirme olanaklarını incelemek, bazı agronomik ve kalite özellikleri üzerine farklı bitki sıklığı ve azotlu gübrenin etkisini ortaya koymayı amaçlamıştır. Araştırmada bitki boyu (cm), taze ve drog çiçek verimi (kg/da), uçucu yağ verimi (L/da), oranı (%) ve kompozisyonu (%) belirlenmiştir. Uçucu yağ bileşimi GC cihazı ile tespit edilmiştir.

Atalay (2008) yaptığı çalışma ile Konya ekolojik koşullarında 2005 yılında lavantaya uygulanan farklı azot ve organik gübre dozlarının verim ve verim öğelerine etkilerini araştırmayı amaçlamıştır. Bu çalışmada bitki ve çiçek boyu uzunluğu, dal sayısı, bitki başına kuru ve taze çiçek verimi, taze çiçek verimi (kg/da), bin dane ağırlığı, uçucu yağ oranları, verimleri ve bileşenleri gibi özellikler incelenmiştir. Uçucu yağ verimi kuru materyal başına hacimce elde edilen yağ miktarı olarak belirlenmiştir. Kalite ise literatürden yararlanılarak tespit edilen 3 ana bileşen temel alınarak belirlenmiştir.

Şanlı vd. (2008) yaptıkları çalışma ile Isparta/Atabey ovasında kendiliğinden yetişen rezene bitkisinin farklı büyüme ve gelişme dönemleri boyunca farklı organlarındaki uçucu yağ miktarı ve bileşimini araştırmayı amaçlamıştır. Bitki örnekleri kurutulup

öğütülmüştür. Öğütülen numunelerin uçucu yağı oranları Clevenger tipi hidrodistilasyon cihazında belirlenmiştir. Üretilen uçucu yağ miktarları hacim olarak ölçülerek %verim (v/w) belirlenmiştir. Uçucu yağ örneklerinde uçucu yağ bileşenleri GC/MS cihazında belirlenmiştir.

Tunçtürk vd. (2011) yaptıkları çalışma ile 2006-2007'de Van çevresel koşullarında farklı dozda azot ve fosfor uygulamasının rezenede ve yağında kalite ve verim üzerine etkisini belirlemeyi amaçlamışlardır. Çalışmada bitki boyu (cm), ana dal ve şemsiye sayısı (adet/bitki), şemsiyedeki tohum sayısı (adet/şemsiye), bin dane ağırlığı (g), dane verimi (kg/da), tohum uçucu ve sabit yağ oranları (%) belirlenmiştir. Su buharı distilasyonu metoduna göre Clevenger cihazında volumetrik olarak %uçucu yağ oranları(v/w) saptanmıştır.

Kara ve Baydar (2013) yaptıkları çalışma ile lavander (*Lavandula angustifolia*) ve lavandin (*Lavandula intermedia*) çeşitlerinin uçucu yağ oranı ve kalitesine distilasyon suyuna eklenen farklı maddelerin etkisini belirlemeyi amaçlamışlardır. Deney, Clevenger aparatında su distilasyonu yöntemiyle yapılmış ve toplanan yağ miktarı ölçülerek %uçucu yağ oranı (verim) olarak hesaplanmıştır. Lavanta yağında en çok bulunan etken maddeler linalool, linalil asetat, borneol, kafur ve 1,8-sineol'dur. Lavanta yağının kalitesini linalool, linalil asetat ve kafur oranı belirlemektedir.

Şahin (2013) yaptığı çalışma ile Konya'nın Göller Yöresi havzasında yer alan sahalara yönelik nadas alanlarında alternatif bitki olma özelliklerinin araştırılmasını amaçlamıştır. Bu çalışmada kullanılan anason (*Pimpinella anisum*), çemen (*Trigonella foenumgraceum*), çörekotu (*Nigella sativa*), kimyon (*Cuminum cyminum*), kişniş (*Coriandrum sativum*) ve rezenenin (*Foeniculum vulgare*) farklı ekim zamanlarındaki verim ve kalitesindeki değişimini belirlemeyi amaçlamıştır. Bu çalışmada bitkilerin toprağa çıkış süresi (gün), çıkıştan itibaren çiçeklenmeye kadarki süre (gün), bitki boyu (cm), hasat zamanı (gün), bin dane ağırlığı (g), tohum verimi (kg/da), uçucu ve sabit yağ verimi (%), uçucu ve sabit yağ bileşenleri (%) tespit edilmiştir. Denemede materyal olarak kullanılan tohumlardan rezene (popülasyon) Burdur'dan temin edilmiştir. Rezene

tohumlarından numune alınmış ve su distilasyonu metodu ile uçucu yağ oranları (%) olarak belirlenmiştir. Uçucu yağ bileşenlerini belirlemek amacıyla GC/MS cihazı kullanılmıştır. Uçucu yağ verimi (%) kuru bitki materyali başına uçucu yağ miktarı olarak verilmiştir.

Baytöre (2014) yaptığı çalışma ile 2012–2013'te Yalova'da bulunan defne (*Laurus nobilis*) topluluklarında 4 farklı gelişme dönemi ve 3 farklı yükseklikte 3 tekrarlı olarak bölünen parseller için kalite ve morfoloji özellikleri ile çeşitliliği belirlemeyi amaçlamıştır. Araştırmada popülasyonların bitki boyu (cm), kanopi (bitki örtüsü) çapı (cm), yaprak boyu (cm), yaprak eni (cm), meyve boyu (cm), meyve eni (cm), ovalite katsayısı, meyve sabit yağ oranı (%), uçucu yağ oranı (%), uçucu yağ bileşenleri saptanmıştır. Kurutulmuş yapraklara su distilasyonu yöntemi uygulanmıştır. Uçucu yağda mevcut olan bileşenler GC/MS ile saptanmıştır.

Başer vd. (2015) yaptıkları çalışma ile Mersin/Tarsus'ta kültürü yapılarak yetiştirilen ve kerestesinden yararlanılan *Eucalyptus* türlerinden bazılarının yaprak uçucu yağlarının küçük ve orta ölçekte üretilmesi ve etken maddelerinin belirlenmesini amaçlamışlardır. Laboratuvar ölçekte su distilasyonu ve pilot ölçekte ise su buharı distilasyonu yöntemleriyle uçucu yağ elde edilmiştir. Uçucu yağ verimleri nem miktarları hesaba katılarak kuru baz üzerinden % olarak verilmiştir.

Karık vd. (2015) yaptıkları çalışma ile Türkiye'de yayılım gösteren defne (*Laurus nobilis*) popülasyonlarının yapraklarında bulunan uçucu yağ miktarını ve kimyasal bileşimini belirlemeyi amaçlamışlardır. Defnenin yapraklarında kaliteyi belirleyen uçucu yağ oranıyla kompozisyonunun bölgelere ve yerlere göre değişiminin belirlenmesi amaçlanmıştır. Uçucu yağ oranı (%), Clevenger aparatıyla volümetrik şekilde saptanmıştır. Numune içindeki uçucu yağ miktarı hacim/ağırlık cinsinden hesaplanmıştır. Uçucu yağ bileşimi ise (%) uçucu yağlarda bulunan kimyasal bileşenlerin adları ve uçucu yağdaki oranları GC ve GC/MS olarak belirlenmiştir.

Başıyigit ve Baydar (2017) yaptıkları çalışma ile bir sene boyunca her bir ayı temsil edecek şekilde farklı zamanlarda toplanan adaçayının (*Salvia officinalis*) yaprak ve herba verimi, yapraklarda bulunan uçucu yağ miktarı ve bileşimi, Folin-Ciocalteu kolorimetrik yöntemiyle toplam fenolik madde ve fenolik bileşik miktarını tespit etmişlerdir. Serbest radikal süpürücü aktivitesi (DPPH) ve demir iyonu indirgeme gücü (FRAP) metotlarıyla antioksidan etkisini belirlemişlerdir. Uçucu yağ üretimi için 3 saat boyunca damıtma işlemi uygulanmış, üretilen yağların miktarı mL olarak ölçülerek verim (v/w) belirlenmiştir.

Ercioğlu (2017) yaptığı çalışma ile aromatik bitkilerin ve uçucu yağların içerdiği terpenoidlerin bu ürünlerin analizinde kalite kriteri olarak belirlendiğini göstermiştir. Aromatik bitkilerin ve bunlardan su distilasyonu işlemiyle üretilen yağların ayrıştırılması ve içeriğinde bulunan terpenoid bileşimlerin çevreye duyarlı, kolay ve hızlı bir şekilde analizi için yöntem geliştirilmeye çalışılmıştır.

Gölükçü vd. (2017) yaptıkları çalışma ile hidrodistilasyon yöntemiyle uçucu yağ üretiminde; farklı distilasyon sürelerinin defne yaprağı uçucu yağ verimi ve bileşimi üzerine olan etkisini ortaya koymayı amaçlamıştır. Farklı distilasyon süreleri sonucu elde edilen defne yaprak uçucu yağlarının bileşen analizi GC/MS cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Çalışma boyunca uygulanan beş farklı süre sonucunda üretilen uçucu yağ miktarının toplam uçucu yağ miktarına oranı %verim olarak tanımlanmıştır.

Karakuş vd. (2017) yaptıkları çalışma ile melez adaçayı (*Salvia officinalis*) bitkisinden klon seleksiyonu geliştirilmiştir. 2011 ve 2012’de 60 adet A klonunun yetiştirme sezonlarındaki drog yaprak verimini, uçucu yağ verimi ve bileşenlerini (kalite) belirlemeyi amaçlamıştır. Uçucu yağ oranı, toplanan uçucu yağ miktarı (%), kalite ise uçucu yağ bileşenlerinin literatürde verilen aralıklara uygunluğu olarak belirlenmiştir.

Karık ve Sağlam (2017) yaptıkları çalışma ile Marmara Bölgesi florasındaki adaçayı (*Salvia fruticosa*) topluluklarının kalite ve verim özelliklerini belirlemeyi amaçlamıştır. Toplanan 10 adaçayı topluluğuna ait tohumlar, araştırmada kullanılan materyaldir.

Çalışmada, toplulukların kuru ve taze herba verimi, kuru ve taze yaprak verimi (kg/da), uçucu yağ oranı ve bileşenleri (%) olarak belirlenmiştir. Uçucu yağ oranı (%) kuru materyal başına verilmiş ve uçucu yağ verimini ifade ederken, uçucu yağ bileşenleri (%) ise literatürde bulunan başka çalışmalar ile karşılaştırılarak uçucu yağ kalitesi olarak belirlenmiştir.

Karık vd. (2017) yaptıkları çalışma ile Menemen'deki lavanta (*Lavandula spp.*) türü ve çeşidinin kalite, morfoloji ve verim özelliklerini belirlemeyi amaçlamıştır. Araştırmada, 2 bitki türünden 8 başka lavanta türü kullanılmıştır. Uçucu yağ oranı ve verimi saptanmıştır. Numunedeki uçucu yağ miktarı hacim/ağırlık cinsinden yapılmıştır. Uçucu yağ verimi (L/da), uçucu yağ oranı ile kuru çiçek veriminin çarpılmasıyla bulunmuştur. Kuru çiçek verimi (kg/da) ise kurutulmuş örnekte sap-çiçek ayrımı yapılarak, çiçeklerin tartımı ile hesaplanmıştır. Uçucu yağ kompozisyonu (%), yağdaki kimyasal bileşenlerin niteliği ve niceliği GC ve GC/MS ile belirlenmiştir.

Karayel (2019) yaptığı çalışma ile 2015'te Gediz'de yetişen rezenenin (*Foeniculum vulgare*) uçucu yağ bileşenlerini ve oranını belirlemeyi amaçlamıştır. Rezene meyvesi uçucu yağı analizlenmiştir. Uçucu yağlar hidrodistilasyon yoluyla elde edilmiştir. Kuru bitki materyalinden su damıtması yöntemiyle uçucu yağ (mL) üretilmiştir. Tartılan örnek miktarı (g) baz alınarak 100 g örnekte bulunan uçucu yağ miktarı, uçucu yağ oranı (%) şeklinde belirlenmiştir.

Sönmez ve Okkaoğlu (2019) yaptıkları çalışma ile farklı hasat saatlerinin lavantadaki verim, uçucu yağ ve uçucu yağ verimi üzerindeki etkilerini belirlemeyi amaçlamıştır. Araştırma, Karaisalı/Adana ekolojik koşulları altında gerçekleştirilmiştir. 2014 ve 2015 yıllarında taze bitki verimi, kuru bitki verimi, uçucu yağ içeriği ve uçucu yağ verimi belirlenmiştir. Her hasat için kenar tesirler çıkarıldıktan sonra kalanlardan kuru ve taze herba verimleri (kg/da), drog çiçek verimi (kg/da), uçucu yağ oranı (%) ve verimi (L/da) belirlenmiştir. Drog çiçek verimi kurutulan örneklerde çiçekler saptan ayrılmış, tartılmış ve dekara çevrilerek hesaplanmıştır. Uçucu yağ oranları, Clevenger aparatı ile volümetrik

olarak belirlenmiştir. Uçucu yağ oranları kurusu üzerinden mL/100 gr (%) olarak verilmiştir.

Çizelge 2. 3 Uçucu yağ üretimine ilişkin kaynak özetleri tablosu

Yazar Adı ve Yıl	Bitki Adı	Üretim Yöntemi	Verim	Bileşim
Arabacı ve Bayram 2005	<i>L. angustifolia</i>		%1.5- 2.3	linalil asetat %25.8- 54.8
Atalay 2008	<i>L. angustifolia</i>	Su distilasyonu	%2.1- 2.6	linalool %25.9- 46.0
Şanlı vd. 2008	<i>F. vulgare</i>	Clevenger aparatı	%2.3- 5.0	trans- anethole %18.9- 76.0
Tunçtürk vd. 2011	<i>F. vulgare</i>	Buhar distilasyonu	%1.9	
Kara ve Baydar 2013	<i>L. angustifolia</i> <i>L. intermedia</i>	Su distilasyonu	%0.2- 0.3 %1.1- 1.3	linalool %45.96 %55.42
Şahin 2013	<i>F. vulgare</i>	Su distilasyonu	%2.4- 4.2	trans-anethole %87.1- 93.8
Baytöre 2014	<i>L. nobilis</i>	Clevenger aparatı	%1.2- 3.1	1,8-cineole %32.6- 48.6
Başer vd. 2015	<i>E. globulus</i>	Buhar distilasyonu	%2.7- 4.1	1,8-cineole %61.0- 79.3
Karık vd. 2015	<i>L. nobilis</i>	Su distilasyonu	%0.4- 4.5	1,8-cineole %36.9- 67.0
Başığit ve Baydar 2017	<i>S. officinalis</i>	Buhar distilasyonu	%0.8- 3.3	1,8-cineole %11.9- 31.9
Ercioğlu 2017	<i>L. nobilis</i>	Clevenger aparatı		1,8-cineole %56.3- 71.2
Gölküçü vd. 2017	<i>L. nobilis</i>	Clevenger aparatı	%1.0-1.8	1,8-cineole %57.7- 79.4
Karakuş vd. 2017	<i>S. officinalis</i>	Clevenger aparatı	%0.6- 2.5	1,8-cineole %1.0- 34.0
Karık ve Sağlam 2017	<i>S. fruticosa</i>	Clevenger aparatı	%2.5- 4.3	1,8-cineole %24.5- 33.7
Karık vd. 2017	<i>L. angustifolia</i>	Buhar distilasyonu	%0.5- 2.7	linalool %20.7- 53.3
Karayel 2019	<i>F. vulgare</i>	Su distilasyonu	%1.5- 1.8	trans-anethole %85.7- 91.4
Sönmez ve Okkaoğlu 2019	<i>L. angustifolia</i>	Buhar distilasyonu	%2.7- 4.5	

2.2.2 Optimizasyona ilişkin kaynak özetleri

Adaşoğlu vd. (1994) yaptıkları çalışmada Anadolu'da yetişen lavanta çiçeklerinden süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu ile uçucu yağ elde etmiştir. Ekstraksiyon süresini dört saat olarak sabitleyen ikinci dereceden merkezi kompozit tasarım temel alınarak

istatistiksel deney tasarımı planlanmıştır. Basınç, sıcaklık, karbondioksit akış hızı ve parçacık boyutu sırasıyla x_1 , x_2 , x_3 ve x_4 olarak kodlanan parametrelerdir. Bu parametreler beş düzeyde (-2, -1, 0, 1 ve 2) araştırılmıştır. Bağımlı değişken Y, nispi uçucu yağ verimi olarak alınmıştır. Lavanta uçucu yağının bileşenleri GC/MS analizi ile tespit edilmiştir. Fenkon ve kafur ana bileşenler olarak belirlenmiştir.

Aghel vd. (2004) yaptıkları çalışmada süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu (SC-CO₂) ile elde edilen *Mentha pulegium* (yarpuz) uçucu yağ bileşiminin basınç, sıcaklık, ekstraksiyon süresi (dinamik) ve değiştirici (metanol) gibi parametrelere bağımlılığını incelemiştir. Ayrıca sonuçlar laboratuvar koşullarında geleneksel hidrodistilasyon yöntemi ile elde edilenlerle karşılaştırılmıştır. Optimum SC-CO₂ koşulları Taguchi ve ortogonal dikey metodu kullanılarak belirlenmiştir. Her bir ekstraktın bileşimi gaz kromatografisi-kütle spektrometresi ile yapılmıştır.

Khajeh vd. (2004) yaptıkları çalışmada İran'da yetiştirilen *Carum copticum* bitkisinin uçucu yağını hidrodistilasyon ve süperkritik CO₂ ekstraksiyonu (SFE) yöntemleriyle elde etmiştir. Yağlar, alev iyonizasyonu ve kütle spektrometrik saptaması kullanılarak kılcal gaz kromatografisiyle analiz edilmiştir. Basınç, sıcaklık, değiştirici hacmi ve ekstraksiyon süresi gibi farklı parametrelerin *C. copticum* yağının süperkritik akışkan ekstraksiyonu üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Her iki ekstraksiyon yöntemi için optimum koşullar Taguchi ve ortogonal dikey metodu kullanılarak belirlenmiştir.

Sereshti vd. (2009) yaptıkları çalışmada gül suyunun bileşenlerini belirlemek için gaz GC/MS ile birleştirilmiş dağıtıcı sıvı-sıvı mikro ekstraksiyonu (DLLME) uygulamıştır. Ekstraksiyon ve dağıtıcı çözücü hacmi, sıcaklık ve tuz etkisi gibi parametreleri ve bunların etkileşimlerini tanımlamak için tam faktöriyel tasarım yapılmıştır. Daha sonra, parametrelerin optimum noktasını elde etmek için merkezi kompozit tasarım uygulanmıştır.

Safaralie vd. (2010) yaptıkları çalışmada kediotu (*Valeriana officinalis*) köklerinden süperkritik CO₂ ekstraksiyonunu incelemiştir. Bu çalışmanın amacı, istenen bileşikler

olarak uçucu yağ ve valerik asitlerin en yüksek verimini elde etmek için bağımsız işlem parametrelerini (sıcaklık, basınç, dinamik zaman ve değiştirici hacmi) optimize etmektir. Proses optimizasyonu, sonuçların istatistiksel ve grafiksel analizi ile birleştirilmiş bir tek yönlü merkez tasarımı (karışım tasarım) dayanmaktadır.

Farhat vd. (2011) yaptıkları çalışmada portakal kabuğundan uçucu yağ ekstraksiyonu için mikrodalga buhar difüzyon (MSDf) cihazı kullanımını incelemiştir. MSDf, geleneksel buhar difüzyonu (SDf) ile karşılaştırılmıştır. Merkezi değişken kompozit tasarım (CCD) yaklaşımıyla proses değişkenlerinin etkisini araştırmak için bir yanıt yüzeyi metodolojisi (RSM) gerçekleştirilmiştir.

Khajeh (2011) yaptığı çalışmada İran'da yetiştirilen *Satureja hortensis* bitkisi uçucu yağını, süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu ve hidrodistilasyon yöntemi kullanarak elde etmiştir. Yağlar, GC/FID ve GC/MS ile analiz edilmiştir. Basınç, sıcaklık, değiştirici yüzdesi (metanol) ve ekstraksiyon süresi gibi çeşitli parametrelerin etkileri, önemli parametreleri ve etkileşimlerini belirlemek için bir kısmi faktöriyel tasarım ile araştırılmıştır. Box-Behnken tasarımına dayanan yanıt yüzeyi metodolojisi (RSM), önemli parametrelerin (basınç, sıcaklık ve değiştiricinin yüzdesi) optimum koşullarını elde etmek için kullanılmıştır.

Wang vd. (2012) yaptıkları çalışmada *Cyperus rotundus* rizomlarından uçucu yağ izole etmek için süperkritik CO₂ ekstraksiyonu (SC-CO₂) yöntemini kullanmıştır. Sıcaklık, basınç, ekstraksiyon süresi ve CO₂ akış hızının uçucu yağın verimi üzerindeki etkileri yanıt yüzeyi metodolojisi (RSM) ile araştırılmıştır. Yağ verimi, merkezi kompozit dönebilen tasarım (CCRD) kullanılarak ikinci dereceden bir polinom modeli ile temsil edilmiştir.

Shah ve Garg (2014) yaptıkları çalışmada zencefil uçucu yağı elde etmek için çözücüsüz mikrodalga ekstraksiyonu yönteminde optimum koşulları belirlemek için yağ verimini yanıt olarak 2³ tam faktöriyel tasarım kullanarak optimize etmiştir. Her biri iki seviye için

üç farklı parametre, ekstraksiyon süresi, mikrodalga gücü ve numune tipi ile on altı deney yapılmıştır.

Chen vd. (2015) yaptıkları çalışmada mikrodalga destekli eşzamanlı damıtma ve ekstraksiyon (MSDE) kullanarak *Magnolia sieboldii*'nin taze yapraklarından uçucu yağ izole etmek için yeni bir yaklaşım geliştirmiştir. MSDE parametrelerini optimize etmek ve sıvı/katı oranı, mikrodalga ısınlama süresi ve gücü ve uçucu yağ verimi etkileşimlerini değerlendirmek için üç faktörlü üç seviyeli deney tasarımı ile yanıt yüzeyi metodolojisi (RSM) gerçekleştirilmiştir. Buna ek olarak, bu yöntemle üretilen uçucu yağın GC/MS analizi yapılmıştır.

Tekin vd. (2015) yaptıkları çalışmada karanfilden uçucu yağ eldesi için ultrasonik destekli ekstraksiyon yöntemini uygulamış ve optimizasyonu merkezi kompozit tasarım (CCD) kullanarak gerçekleştirmiştir. Ekstraksiyon parametreleri tepki yüzey metodolojisi (RSM) ile optimize edilmiştir. Bağımsız üç değişken ekstraksiyon sıcaklığı, ekstraksiyon süresi ve bitki konsantrasyonu; bağımlı değişken (yanıt) ise karanfil özütü miktarıdır.

Sodeifian ve Sajadian (2016) yaptıkları çalışmada *Echinophora platyloba* bitkisinin uçucu yağı süperkritik karbondioksit (SC-CO₂) tekniği ve hidrodistilasyon (HD) yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Basınç, sıcaklık, partikül boyutu ve dinamik ekstraksiyon süresi gibi SC-CO₂ yöntemi deneysel değişkenlerinin ekstraksiyon verimi ve elde edilen yağların antioksidan aktivitesi üzerine etkisi merkezi bir kompozit tasarım (CCD) kullanılarak araştırılmıştır. SC-CO₂ ve HD ekstraktlarının kimyasal bileşimleri GC/MS analizi ile tanımlanmış ve GC/FID analitik yöntemi ile belirlenmiştir. Araştırmacıların bilgisine göre, bu çalışma *Echinophora platyloba*'nın uçucu yağ ekstraksiyonunu süperkritik karbondioksit tekniği kullanarak ele alan ilk yayını temsil etmektedir.

Liu vd. (2018) yaptıkları çalışmada *Cinnamomum camphora* yapraklarından uçucu yağ ekstraksiyonunu, çözücüsüz mikrodalga destekli ekstraksiyon (SFME) yöntemi kullanarak gerçekleştirmiş ve optimal koşulları belirlemiştir. En uygun çalışma

koşullarını belirlemek için Box-Behnken tasarımı (BBD) ile birleştirilmiş yanıt yüzeyi metodolojisi (RSM) kullanılmıştır. Elde edilen *C. camphora* uçucu yağları GC/MS ile analiz edilmiştir.

Çizelge 2. 4 Optimizasyona ilişkin kaynak özetleri tablosu

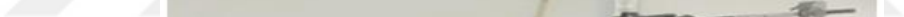
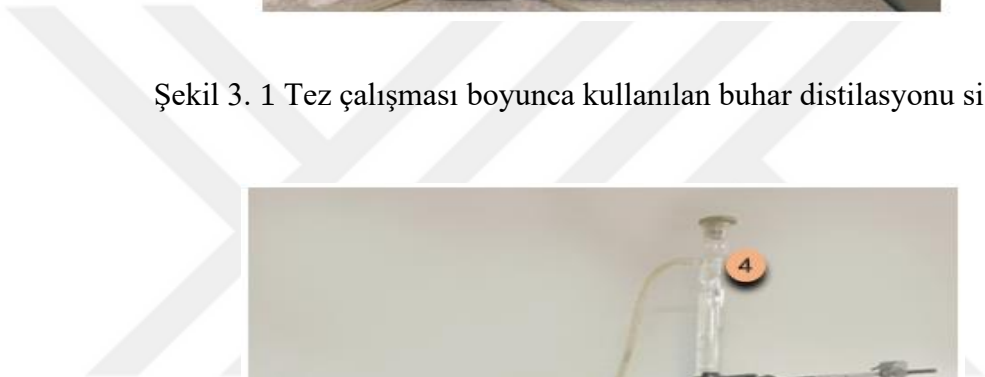
Yazar Adı ve Yıl	Bitki Adı	Üretim Yöntemi	Optimizasyon Yöntemi	Faktörler	Yanıtlar
Adaşoğlu vd. 1994	<i>L. stoechas</i>	Superkritik akışkan ekstraksiyonu	Merkezi kompozit tasarımı	X ₁ : Basınç (85.8 bar) X ₂ : Sıcaklık (36.6°C) X ₃ : CO ₂ akış hızı (10.1 L/h) X ₄ : Partikül boyutu (21.4 µm)	Y ₁ : Uçucu yağ verimi (%2.0)
Aghel vd. 2004	<i>M. pulegium</i>	Superkritik CO ₂ ekstraksiyonu	Taguchi ve ortogonal dikey tasarım	X ₁ : Basınç (100 atm) X ₂ : Sıcaklık (35°C) X ₃ : Süre (10 dk) X ₄ : Değiştirici (0 µL)	Y ₁ : Uçucu yağ bileşimi (%37.8 pulegone)
Khajeh vd. 2004	<i>C. capitatum</i>	Superkritik CO ₂ ekstraksiyonu	Taguchi ve ortogonal dikey tasarım	X ₁ : Basınç (30.4 MPa) X ₂ : Sıcaklık (35°C) X ₃ : Değiştirici hacmi (0 µL) X ₄ : Süre (30 dk)	Y ₁ : Uçucu yağ verimi (%5.8) Y ₂ : Uçucu yağ bileşimi (%49.0 thymol)
Sereshti vd. 2009	<i>R. damascena</i>	Sıvı- sıvı mikroekstraksiyon	Tam faktöriyel ve merkezi kompozit tasarımı	X ₁ : Ekstraksiyon hacmi (37 µL) X ₂ : Çözücü hacmi (0.4 mL) X ₃ : Sıcaklık (48°C)	Y ₁ : Uçucu yağ bileşimi (%25 benzeneethanol)
Safaralie vd. 2010	<i>V. officinalis</i>	Superkritik CO ₂ ekstraksiyonu	Karışım tasarımı	X ₁ : Sıcaklık (37°C) X ₂ : Basınç (25 MPa) X ₃ : Süre (24 dk) X ₄ : Değiştirici hacmi (200 µL)	Y ₁ : Uçucu yağ verimi (%4.9)
Farhat vd. 2011	Portakal kabuğu	Mikrodalga buhar difüzyon	Merkezi kompozit tasarımı	X ₁ : Buhar akış hızı (25 g/dk) X ₂ : Mikrodalga gücü (200 W)	Y ₁ : Uçucu yağ verimi (%1.5) Y ₂ : Uçucu yağ bileşimi (%94.9 limonene)
Khajeh 2011	<i>S. hortensis</i>	Superkritik CO ₂ ekstraksiyonu	Box-Behnken tasarımı	X ₁ : Basınç (35 MPa) X ₂ : Sıcaklık (72.6°C) X ₃ : Değiştirici % sı (%8.6)	Y ₁ : Uçucu yağ bileşimi (%35.5 γ-terpinene) Y ₂ : Uçucu yağ verimi (%5.5)
Wang vd. 2012	<i>C. rotundus</i>	Superkritik CO ₂ ekstraksiyonu	Merkezi kompozit tasarımı	X ₁ : Sıcaklık (37.6°C) X ₂ : Basınç (294.4 bar) X ₃ : Süre (119.8 dk) X ₄ : CO ₂ akış hızı (20.9 L/h)	Y ₁ : Uçucu yağ verimi (%1.8)
Shah ve Garg 2014	Zencefil	Çözücüsüz mikrodalga ekstraksiyonu	Tam faktöriyel tasarım	X ₁ : Süre (30 dk) X ₂ : Mikrodalga gücü (640 W)	Y ₁ : Uçucu yağ verimi (%0.3)
Chen vd. 2015	<i>M. sieboldii</i>	Mikrodalga destekli damıtma ve ekstraksiyon	3 faktör- 3 seviye deney tasarımı	X ₁ : Sıvı/katı oranı (20 mL/g) X ₂ : Mikrodalga süresi (35 dk) X ₃ : Mikrodalga gücü (543 W)	Y ₁ : Uçucu yağ verimi (%0.9)
Tekin vd. 2015	Karanfil	Ultrasonik destekli ekstraksiyon	Merkezi kompozit tasarımı	X ₁ : Sıcaklık (60°C) X ₂ : Süre (45 dk) X ₃ : Konsantrasyon (%5)	Y ₁ : Uçucu yağ verimi (%28.2)
Sodeifan ve Sajadian 2016	<i>E. planifolia</i>	Superkritik CO ₂ ekstraksiyonu	Merkezi kompozit tasarımı	X ₁ : Basınç (240 bar) X ₂ : Sıcaklık (328 K) X ₃ : Partikül boyutu (0.8 mm) X ₄ : Süre (150 dk)	Y ₁ : Verim (%0.9)
Liu vd. 2018	<i>C. camphora</i>	Çözücüsüz mikrodalga destekli ekstraksiyon	Box-Behnken tasarımı	X ₁ : Nem içeriği (%60) X ₂ : Mikrodalga süresi (20 dk) X ₃ : Mikrodalga gücü (540 W)	Y ₁ : Uçucu yağ verimi (%3.5)

3. MATERİYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

Çalışmada, tek bir aktardan temin edilen aynı marka adaçayı (*Salvia officinalis*) ve defne (*Laurus nobilis*) yaprakları, lavanta (*Lavandula angustifolia*) çiçekleri ve rezene (*Foeniculum vulgare*) tohumları kullanılmıştır. Kuru halde satın alınan bitki materyalleri deneylerde kullanılmadan önce rutubetsiz, serin ve ışık almayan bir ortamda, kilitli paketler içerisinde muhafaza edilmiştir.

Tez çalışması boyunca buhar distilasyonu yöntemiyle adaçayı, defne, lavanta ve rezeneden uçucu yağ üretimi amacıyla 1 L'lik balon joje (1), balon jojenin ısıtılmasını sağlayan mantolu ısıtıcı (2), bitki materyalinin yüklendiği krezelerin yerleştirildiği distilasyon kolonu (3), üretilen uçucu yağın toplandığı büret (4), geri soğutucu (5) ve geri soğutucuya soğutma akışkanının sağlandığı 5 L'lik cam balon (6) ve geri soğutucuya akışkan beslemesini yapan pompadan (7) oluşan sistemde buhar distilasyonu deneysel çalışmaları yürütülmüş, **şekil 3.1**'de verilmiştir. Ayrıca uçucu yağ üretimi yöntemine karar verilmesi amacıyla gerçekleştirilen su distilasyonu ile lavantadan uçucu yağ üretiminde 1 L'lik balon joje (1), balon jojenin ısıtılmasını sağlayan mantolu ısıtıcı (2), üretilen uçucu yağın toplandığı büret (3), geri soğutucu (4) ve geri soğutucuya soğutma akışkanının sağlandığı 5 L'lik cam balon (5) ve geri soğutucuya akışkan beslemesini yapan pompadan (6) oluşan sistemde su distilasyonu çalışmaları yürütülmüş, **şekil 3.2**'de verilmiştir.



Şekil 3. 2 Su distilasyonu sistemi

3.2 Yöntem

3.2.1 Uçucu yağ üretimi yöntemi ve uygulama şeklinin belirlenmesi

3.2.1.1 Su distilasyonu ve buhar distilasyonu karşılaştırması

Buhar distilasyonu yönteminde distilasyon kolonuna bitki yükleme şeklinin belirlenmesi için filtre kâğıdı ya da Gooch kroze kullanımı düşünülmüş ve çeşitli denemeler yapılmış, görselleri EK-1’de verilmiştir. Denemede öncelikli bitki materyali olarak lavanta çiçekleri kullanılmış olup, filtre kâğıdı ve Gooch krezeleri ile yapılan denemelerde üretilen uçucu yağın kullanılan kâğıt ve kroze tarafından tutulması değerlendirilmiştir. Filtre kâğıdı kullanıldığında uçucu yağ kaybının %2, Gooch kroze kullanıldığında ise yağ kaybının olmadığı görülmüştür. Bu sebeple deneylere Gooch kroze ile devam edilmesine karar verilmiştir.

Bir başka denemede ise kuru bitki materyali (lavanta), ön muamele olarak ultrasonik yıkama banyosunda 15 dakika boyunca 40 kHz şiddette ultrasonik (ses ötesi) dalgalara maruz bırakıldıktan sonra su distilasyonu ve buhar distilasyonu yöntemleri ile ayrı ayrı uçucu yağ üretimi yapılmış, ancak sonikasyonun verimde ve etken madde içeriğinde lavanta ile yapılan üretimde olumsuz bir etkisinin olduğu gözlemlenmiştir. Bu sebeple kuru bitki materyaline ön işlem yapılmamasına karar verilmiştir.

Uçucu yağ üretim yöntemine karar verilirken iki farklı yöntem denenmiştir. Bu yöntemler, buhar distilasyonu ve su distilasyonudur. Tez çalışmasında üretim yöntemi olarak seçilen buhar distilasyonu deney sistemi **şekil 3.1**’de verilmiştir. 500 mL saf su 1 L’lik balon jöjeye konulup, mantolu ısıtıcı içerisine yerleştirilmiştir. İçerisine 5’er g lavanta yüklenen 2 adet Gooch kroze distilasyon kolonunun içerisine yerleştirildikten sonra kolon, mantolu ısıtıcı içerisinde bulunan balon jöje çıkışına sabitlenmiştir. Üretilen uçucu yağın biriktirildiği toplama bütretinin alt kısmı distilasyon kolonuyla, üst kısmı ise geri soğutucu ile bağlantılıdır. Kaynayan su buharı, kolon içerisinde bulunan bitki

materyalinin içerisinden geçerek sürüklediği uçucu yağ ve su buharı, geri soğutucuda yoğuşturularak toplama büretinde biriktirilmektedir. Deney esnasında brette biriken su ve uçucu yağ, yoğunluk farkıyla birbirinden ayrılmakta ve su, musluk yardımıyla 5 dk aralıklarla bir şişe içerisine boşaltılmaktadır. Deney bitiminde üretilen uçucu yağ, büretteki musluk sayesinde bir cam deney tüpüne alınmış, analize kadar buzdolabında saklanmıştır.

Su distilasyonu deney sistemi **şekil 3.2**'de verilmiştir. 10 g lavanta ve 500 mL saf su 1 L'lik balon jorjeye eklenip, balon joje mantolu ısıtıcı içerisine yerleştirilmiştir. Üretilen uçucu yağın biriktirildiği toplama breti, ısıtıcıda bulunan balon jojenin çıkışına sabitlenmiştir. Toplama breti, 5 L'lik bir cam balondan sabit sıcaklıkta soğutma suyunun pompa yardımıyla beslendiği bir geri soğutucu ile bağlantılıdır. Suyla birlikte kaynayan bitki materyalinin bulunduğu balon jorjeden sürüklenen buhar, geri soğutucuda yoğuşturulduktan sonra toplama büretine gelmektedir. Toplama büretinde biriken su ve üretilen uçucu yağ yoğunluk farkından ötürü burada 2 ayrı faz oluşturmakta ve birbirinden ayrılmaktadır. Deney süresince brette biriken su 5 dk aralıklarla musluk vasıtasıyla bir şişede toplanmış, deney süresi sonunda ise üretilen uçucu yağ yine aynı musluktan cam deney tüpüne alınmış, analizi yapılana kadar buzdolabında muhafaza edilmiştir.

Su distilasyonu ve buhar distilasyonu ile lavantadan uçucu yağ üretimi yapılarak üretim verimi ve ana etken madde içeriği açısından kıyaslanmıştır. Buna göre, buhar distilasyonu ile lavanta uçucu yağı üretiminde hem üretim verimi hem de ana etken madde içeriği daha yüksek çıkmıştır. Bu doğrultuda tez çalışması boyunca uçucu yağ üretiminin buhar distilasyonu yöntemiyle yapılmasına karar verilmiştir.

3.2.2 İşletme koşullarının inceleme aralığının belirlenmesi

Bitki materyali miktarı ve su miktarı literatürde katı/çözücü oranı dikkate alınarak ve kolon hacmi kısıtlaması göz önünde bulundurulurken, buhar distilasyonu ile uçucu yağ üretiminde optimizasyon çalışmasındaki faktörlerin neler olacağına ve seviyelerine karar

verilmesi amacıyla öncelikle işletme sıcaklığının ve süresinin, verim ve etken madde içeriğine etkisinin incelendiği bir set deney yürütülmüştür. Çizelge 3.1’de verilen ve her biri 6 deneyden oluşan toplam 18 deney gerçekleştirilmiştir. Buhar distilasyonunun gerçekleştirildiği sistem kısıtlamaları göz önünde bulundurularak işletme sıcaklığı 50°C ve 100 °C olarak belirlenmiştir. İşletme süresi için bitki materyalinin termal bozunmaya uğramadan uçucu yağın üretilebileceği maksimum süreye literatürden (Zhaljezkov 2013) 180 dk olarak karar verilmiştir. Minimum süre ise toplama büretinde yağın ilk gözlemlendiği süre 45 dk olarak belirlenmiştir.

Çizelge 3. 1 İşletme koşullarının inceleme aralığının belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen deney koşulları

Deney No #	İşletim Süresi, dk	İşletim Sıcaklığı, °C
1	45	50
2	60	50
3	90	50
4	120	50
5	150	50
6	180	50
7	45	100
8	60	100
9	90	100
10	120	100
11	150	100
12	180	100
13	45	50/100
14	60	50/100
15	90	50/100
16	120	50/100
17	150	50/100
18	180	50/100

Buhar distilasyonu yöntemiyle yapılan her bir deneyde 10 gram lavanta çiçeği ve 500 mililitre saf su kullanılmıştır. Bitki materyali 2 adet kroze 5'er gram olarak paylaştırılarak cam kolonda 2 kademe oluşturulmuştur. Deneylerde gözenek çapı 3 mm

olan 50 mililitre hacimli krozeler kullanılmıştır. 13-18 numaralı deneyler, deney süresinin ilk yarısı mantolu ısıtıcı göstergesi 50°C’de, kalan yarısı ise gösterge 100°C’ye getirilerek yapılmıştır. Üretilen uçucu yağlar, GC analizleri yapılana kadar cam deney tüplerine alınıp buzdolabında muhafaza edilmiş, görselleri EK-2’de verilmiştir.

3.2.3 Buhar distilasyonuyla uçucu yağ üretiminde optimum koşulların belirlenmesi

Bu yüksek lisans çalışması kapsamında uçucu yağ üretiminde üretim verimini ve uçucu yağ kalitesini optimize etmek için ortogonal faktöriyel deney tasarımı uygulanmıştır. Deney sistemi konfigürasyonu kaynaklı bazı kısıtlar mevcuttur. Bu kısıtlar; sistemde bulunan cam kolonun maksimum 3 adet kroze ile çalışmaya elvermesi ve her bir kroze maksimum 5 g bitki konulabilmesidir. Optimum koşulları belirlenecek olan faktörler ve seviyeleri aşağıdaki çizelgede sunulmuştur. Yanıt değişkenleri de üretim verimi (Y_1) ve ana etken madde içeriği (Y_2) olarak kararlaştırılmış, çok amaçlı optimizasyon yapılmıştır. Paket programda optimizasyon çalışması yapılırken her iki yanıt değişkeninin eşanlı maksimizasyonu amaçlanmıştır. Bu doğrultudan gerçekleştirilen optimizasyon çalışmasında istenebilirlik (desirability) fonksiyonu yaklaşımı kullanılmıştır. Tüm faktörler için iki seviyede çalışılabileceğinden ve merkez nokta bulunmamasından hareketle 4 faktör de kategorik faktör sınıfına girmektedir. Buna göre, paket program yardımıyla oluşturulan deney tasarım matrisinde bulunan faktörler ve seviyeleri **çizelge 3.2**’de verilmiştir. Bütün bunlar dikkate alınarak Design Expert 12.0 paket programı yardımıyla **çizelge 3.3**’te verilen deney tasarım matrisi oluşturulmuştur. Önce yanıtlar tasarım matrisindeki koşullarda deneyler gerçekleştirilerek elde edildi. Veriler istatistiksel olarak paket programdaki grafiksel ve sayısal analiz yöntemleriyle değerlendirildi. İki yanıt değişkeni de eş zamanlı maksimize edilmiş ve değerlendirilen veriler sonucunda elde edilen optimum koşullarda diğer bitkiler ile çalışılmıştır.

Çizelge 3. 2 Deney tasarım matrisinde bulunan faktörler ve seviyeleri

	Faktörler			
Seviye	Faktör 1 X ₁ Bitki Miktarı, g	Faktör 2 X ₂ Su Miktarı, mL	Faktör 3 X ₃ İşletim Sıcaklığı, °C	Faktör 4 X ₄ İşletim Süresi, sa
Minimum (-1)	10	500	50	2
Maksimum (+1)	15	750	100	3

Çizelge 3. 3 Ortogonal faktöriyel deney tasarımı matrisi

Deney No #	Faktör 1 X ₁ Bitki Miktarı, g	Faktör 2 X ₂ Su Miktarı, mL	Faktör 3 X ₃ İşletim Sıcaklığı, °C	Faktör 4 X ₄ İşletim Süresi, h
1	15	750	50	3
2	10	750	50	2
3	15	500	100	2
4	15	750	100	2
5	10	750	50	3
6	10	750	100	3
7	15	500	100	3
8	10	500	100	3
9	15	750	50	3
10	10	500	50	2
11	10	500	100	3
12	15	500	50	2
13	15	500	50	3
14	15	750	100	3
15	15	750	50	2
16	10	500	100	2
17	10	750	100	2
18	15	500	50	3
19	10	500	50	2
20	15	750	50	2
21	10	500	50	3

Ortogonal faktöriyel tasarım yöntemi kullanılarak oluşturulan 21 deney gerçekleştirildikten sonra yanıtlara (üretim verimi ve ana etken madde içeriği) göre ANOVA tablosuyla regresyon modeli incelenerek maksimum üretim verimi (% v/v) ve ana etken madde içeriği (%) elde edilen koşula karar verilmiştir. Buna göre, belirlenen optimum deney koşulu 10 g bitki materyali, 500 mL su, 50°C işletim sıcaklığı ve 3 sa işletim süresidir. Tez kapsamında çalışılan diğer bitkilerden uçucu yağ üretimi için deneysel çalışmalar belirlenen bu optimum koşulda 3 tekrarlı olarak yürütülmüştür.

3.2.4 GC analizi

Deneysel çalışma boyunca üretilen uçucu yağların analizi Shimadzu markalı GC- 2010 Plus model olan gaz kromatografi (GC) cihazında yürütülmüştür. Ayrıca etken madde referansı olarak kullanılan standartların (linalool, trans-anethole ve 1,8-cineole) analizi de aynı cihazda gerçekleştirilmiştir. Standart maddelerin seçimi tez kapsamında çalışılan bitkilerin yağlarının ana etken maddeleri olması (Preedy 2016) göz önünde bulundurularak yapılmıştır. Analiz sonrasında standartların ve numunelerin kromatogramları kalma süreleri esas alınarak numunelerde bu etken maddelere göre bileşen tespiti yapılmıştır. Tez çalışması süresince kullanılmış olan GC cihazı **şekil 3.3**'te verilmiştir.



Şekil 3. 3 Gaz kromatografi cihazı

Çalışılan dedektör alev iyonlaşma dedektörü olan FID dedektör, kolon ise %5 polarlık içeren ‘‘Supelco DB-5’’ (57 m x 0.25 mm, film kalınlığı 0.25µm) kolonudur. Taşıyıcı gaz azot, çalışma basıncı 175 kPa ve make up akışı 30 mL/dk’dır. Enjektör sıcaklığı 250°C, TCD sıcaklığı 265°C ve kolon sıcaklığı 40°C’dir. Split modda çalışılmış ve split oranı 25.0’dır. Hekzan ile 1:10 oranında seyreltilen uçucu yağlardan 1µL alınarak cihaza enjekte edilmiştir. Enjeksiyon sonrası 3 dakika boyunca kolon sıcaklığı 40 °C’de tutulduktan sonra, 3.68°C/dk ısıtma hızıyla 250 °C’ye kadar çıkmaktadır. Uçucu yağ analizi için oluşturulan çalışma metodu (numune enjeksiyonu, analizi ve tekrar soğutma işlemi) 60 dakikalık bir metottur.



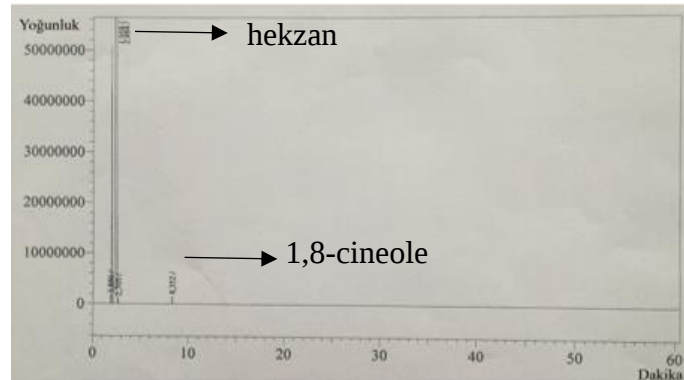
4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1 Etken Madde Standartlarının Analiz Sonuçları

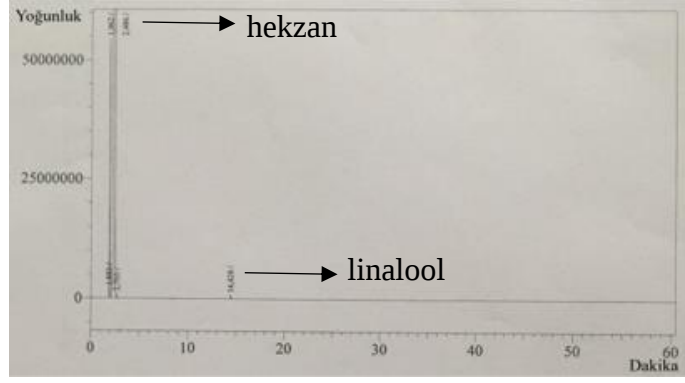
Her bitkinin uçucu yağında ana etken madde olarak belirlenen 1,8-cineole, linalool ve trans-anethole bileşiklerinin Sigma marka standartları analizinin yapılışı Bölüm 3.2.3'te detaylı olarak anlatılmıştır. Standart maddelere ait kalma süreleri (retention time, dakika) **çizelge 4.1**'te verilmiştir. Ana etken madde standartlarına ait GC kromatogramı çıktıları **şekil 4.1**, **4.2** ve **4.3**'te verilmiştir. Kullanılan cihaz ve kolon özellikleri için etken maddelere özgü olan kalma sürelerine göre, üretilen uçucu yağlarda bulunan ana aktif bileşenlerin içerik analizi yapılmıştır. Analizi yapılan her bir numunenin kromatogramında o kalma süresine denk gelen pik alanı / toplam alan hesabı yapılarak % ana etken madde içerikleri bulunmuştur. Örnek teşkil etmesi açısından, işletme koşullarının inceleme aralığının belirlenmesi amacıyla yapılan deneylerden 18 numaralı deneye ait GC kromatogramı çıktısı **şekil 4.4**'te verilmiştir.

Çizelge 4. 1 Standart madde adları ve kalma süreleri

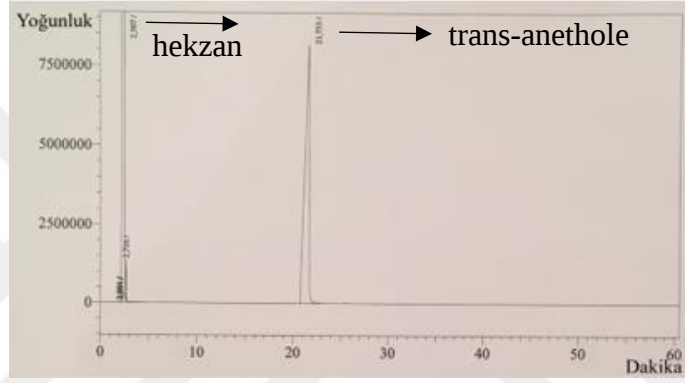
Standart Madde Adı	Kalma Süresi, dk
1,8-cineole	8.4
linalool	14.4
trans-anethole	21.8



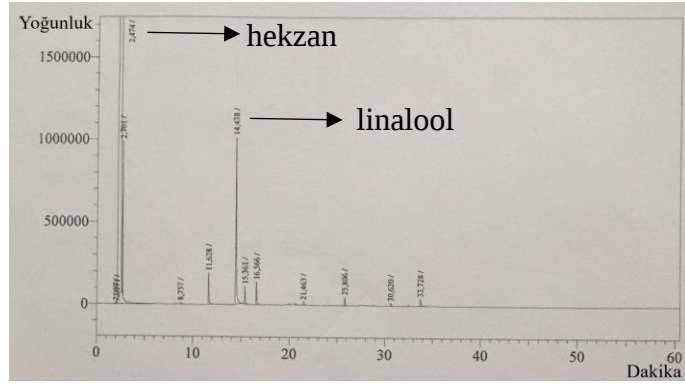
Şekil 4. 1 1,8-cineole standardına ait GC kromatogramı



Şekil 4. 2 linalool standardına ait GC kromatogramı



Şekil 4. 3 trans-anethole standardına ait GC kromatogramı



Şekil 4. 4 İşletme koşullarının inceleme aralığının belirlenmesi amacıyla yapılan 18 numaralı örneğe ait kromatogram

4.2 İşletme Koşullarının İnceleme Aralığının Belirlenmesi Amacıyla Yapılan Deneylerin Sonuçları

İşletme koşullarının inceleme aralığının belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen deneylerin yapılışı Bölüm 3.2.3'te detaylı olarak anlatılmıştır. Çalışma boyunca % verim hesabı eşitlik (4.1) ve (4.2)'ye göre yapılmıştır.

Çizelge 4. 2 İşletme koşullarının inceleme aralığının belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen deney sonuçları

Deney No #	Üretilen Yağ Miktarı, mL	Uçucu Yağ Verimi, mL/g (%)	Üretim Verimi (%)	Ana Etken Madde İçeriği (% linalool)
1	0.0	0.0	0.0	-
2	0.1	1.0	11.1	33.8
3	0.2	2.0	22.2	15.6
4	0.3	3.0	33.3	45.6
5	0.2	2.0	22.2	13.3
6	0.4	4.0	44.4	43.9
7	0.4	4.0	44.4	-
8	0.1	1.0	11.1	-
9	0.1	1.0	11.1	36.8
10	0.3	3.0	33.3	46.7
11	0.2	2.0	22.2	16.6
12	0.4	4.0	44.4	25.8
13	0.0	0.0	0.0	-
14	0.1	1.0	11.1	35.6
15	0.0	0.0	0.0	-
16	0.3	3.0	33.3	14.4
17	0.1	1.0	11.1	29.6
18	0.4	4.0	44.4	35.6

$$\% \text{Verim} = \frac{\text{Üretilen yağ miktarı, mL}}{\text{Üretilebilecek maksimum yağ miktarı, mL}} * 100 \quad (4.1)$$

$$\text{Üretilebilecek maksimum yağ miktarı} = \frac{\text{Bitkinin uçucu yağ oranı} * \text{Kullanılan bitki miktarı}}{\text{Yağın yoğunluğu}} \quad (4.2)$$

Üretilebilecek maksimum yağ miktarı: mL

Bitkinin uçucu yağ oranı: g yağ / 100 g bitki

Kullanılan bitki miktarı: g

Yağın yoğunluğu: g / mL (Anonymus 2019)

$\rho_{\text{Lavanta Yağı}} = 0.89 \text{ g/mL}$

$\rho_{\text{Adaçayı Yağı}} = 0.89 \text{ g/mL}$

$\rho_{\text{Rezene Yağı}} = 0.96 \text{ g/mL}$

$\rho_{\text{Defne Yağı}} = 0.96 \text{ g/mL}$

Çizelge 4.2’de bulunan, işletme koşullarının inceleme aralığının belirlenmesi için yapılan deneylere ait uçucu yağ verimi, üretim verimi ve ana etken madde içeriklerine göre bir değerlendirme yapılarak hem verimsel açıdan hem de ana etken madde içeriği açısından işletim sıcaklığı için 50°C ve 100°C, işletim süresi için 2 sa ve 3 sa koşullarında çalışılmasına karar verilmiştir. Bu karar doğrultusunda Design Expert 12.0’da ortogonal faktöriyel tasarım yöntemi ile oluşturulan optimizasyon deneylerine ait uçucu yağ verimleri, üretim verimleri ve ana etken madde içerikleri **çizelge 4.3**’te verilmiştir.

4.3 İstatistiksel Deneysel Çalışma Sonuçları

Deney tasarımı kapsamında gerçekleştirilen ve Bölüm 3.2.2’de ayrıntılı olarak anlatılan uçucu yağ üretimi deneylerine ait üretilen yağ miktarları ve yanıtlar **çizelge 4.3**’te verilmiştir.

Çizelge 4. 3 Optimizasyon deneyleri sonuçları

Deney No #	Üretilen Yağ Miktarı, mL	Uçucu Yağ Verimi, mL/g (%)	Üretim Verimi Y ₁	Ana Etken Madde İçeriği (% linalool) Y ₂
1	0.5	3.3	36.8	29.8
2	0.5	5.0	55.6	19.0
3	0.4	2.7	29.4	22.9
4	0.1	0.7	7.4	26.8
5	0.6	6.0	66.7	14.5
6	0.1	1.0	11.1	-
7	0.1	0.7	7.4	42.4
8	0.4	4.0	44.4	43.6
9	0.5	3.3	36.8	29.8
10	0.3	3.0	33.3	32.1
11	0.4	4.0	44.4	40.9
12	0.4	2.7	29.4	14.0
13	0.6	4.0	44.1	27.2
14	0.4	2.7	29.4	22.4
15	0.2	1.3	14.7	30.6
16	0.3	3.0	33.3	39.7
17	0.3	3.0	33.3	29.2
18	0.6	4.0	44.1	25.8
19	0.5	5.0	55.6	23.2
20	0.3	2.0	22.1	30.6
21	0.6	6.0	66.7	45.1

Çizelge 4. 4 Buhar distilasyonu ile lavantadan uçucu yağ üretiminde üretim verimi için ANOVA tablosu

	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F değeri	p değeri	Önemli
Model	3034.67	15	202.31	5.75	0.0317	
X ₁ -Bitki Miktarı	786.61	1	786.61	22.37	0.0052	
X ₂ -Su Miktarı	16.33	1	16.33	0.4645	0.5258	
X ₃ -İşletim Sıcaklığı	982.19	1	982.19	27.93	0.0032	
X ₄ -İşletim Süresi	52.61	1	52.61	1.50	0.2758	
X ₁ X ₂	15.90	1	15.90	0.4521	0.5312	
X ₁ X ₃	52.61	1	52.61	1.50	0.2758	
X ₁ X ₄	51.82	1	51.82	1.47	0.2790	
X ₂ X ₃	108.94	1	108.94	3.10	0.1387	
X ₂ X ₄	31.59	1	31.59	0.8982	0.3868	
X ₃ X ₄	145.04	1	145.04	4.12	0.0980	
X ₁ X ₂ X ₃	341.01	1	341.01	9.70	0.0264	
X ₁ X ₂ X ₄	232.71	1	232.71	6.62	0.0499	
X ₁ X ₃ X ₄	5.80	1	5.80	0.1650	0.7014	
X ₂ X ₃ X ₄	0.6891	1	0.6891	0.0196	0.8941	
X ₁ X ₂ X ₃ X ₄	342.01	1	342.01	9.73	0.0263	
Saf Hata	175.83	5	35.17			
Toplam	3210.50	20				
R ²	0.94					
Düzeltilmiş R ²	0.90					

Design Expert 12.0 paket programından elde edilen ve **çizelge 4.4**'te verilen ANOVA tablosu incelendiğinde; üretim veriminin, faktörlerin ana etkileriyle (X₁, X₂, X₃, X₄), ikili (X₁X₂, X₁X₃, X₁X₄, X₂X₃, X₂X₄, X₃X₄), üçlü (X₁X₂X₃, X₁X₂X₄, X₁X₃X₄, X₂X₃X₄) ve dörtlü (X₁X₂X₃X₄) etkileşim terimlerini içeren regresyon modelinin p<0.05 olduğundan modelin anlamlı olup, deneysel verileri açıkladığı belirlenmiştir. Ayrıca model uyumsuzluğunun önemsiz olduğu belirlenmemiştir. Hesaplanan korelasyon katsayısının (R²) değeri 0.94 ve düzeltilmiş korelasyon katsayısı (düzeltilmiş R²) 0.90 olmasına rağmen modelde p değerleri 0.05'ten büyük olan terimlerin yanıt değişkeni üzerinde anlamlı etkisi olmadığı değerlendirilmiş, regresyon modelinden çıkarılarak regresyon modeli yeniden oluşturulmuş ve ANOVA tablosu **çizelge 4.5**'te verilmiştir.

Çizelge 4. 5 Buhar distilasyonu ile lavantadan uçucu yağ üretiminde üretim verimi için yeniden oluşturulan regresyon modeli ANOVA tablosu

	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F değeri	p değeri	
Model	4794.09	5	958.82	12.18	<0.0001	Önemli
X ₁ -Bitki Miktarı	2062.80	1	2062.80	26.21	0.0001	
X ₃ -İşletim Sıcaklığı	2053.58	1	2053.58	26.09	0.0001	
X ₃ X ₄	428.88	1	428.88	5.45	0.0339	
X ₁ X ₂ X ₃	443.03	1	443.03	5.63	0.0315	
X ₁ X ₂ X ₄	593.82	1	593.82	7.54	0.0150	
Hata	1180.59	15	78.71			
Model Uyumsuzluğu	906.49	10	90.65	1.65	0.3014	Önemsiz
Saf Hata	274.10	5	54.82			
Toplam	5974.68	20				
R ²	0.92					
Düzeltilmiş R ²	0.87					

Deney tasarımı için yeni regresyon modeli için Design Expert 12.0 paket programından elde edilen ANOVA tablosu (Çizelge 4.5) incelendiğinde; yeniden oluşturulan regresyon modelinin anlamlı olduğu ve modelde yer alan tüm terimlerin (X₁, X₃, X₃X₄, X₁X₂X₃, X₁X₂X₄) yanıt üzerinde etkili olduğunu ifade edecek şekilde p<0.05 olduğu görülmektedir. Düzenlenmiş modelin korelasyon katsayısı (R²) değeri 0.92 ve düzeltilmiş korelasyon katsayısı (düzeltilmiş R²) değeri 0.87 olup 1'e yakın olması, bulunan modelin deneysel veriyi iyi ifade ettiğinin bir göstergesidir. Ayrıca düzenlenmiş regresyon modeli için model uyumsuzluğu da önemsiz (insignificant) olarak elde edildiğinden regresyon modeli deneysel veriyi iyi ifade etmektedir ve işletme koşullarının üretim verimini nasıl etkilediğini incelemek amacıyla kullanılmıştır.

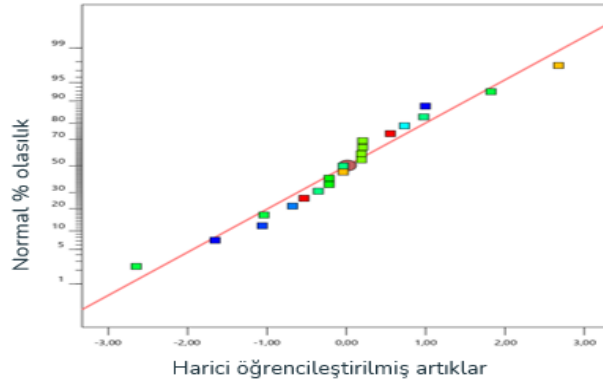
Bitki miktarı (X₁), su miktarı (X₂) ve işletim sıcaklığının (X₃) kodlanmış değerler cinsinden regresyon model denklemi **eşitlik 4.3**'te verilmiştir.

$$Y_1 = 35.23 - 10.13 X_1 - 10.28 X_3 - 4.59 X_3X_4 + 4.65 X_1X_2X_3 + 5.39 X_1X_2X_4 \quad (4.3)$$

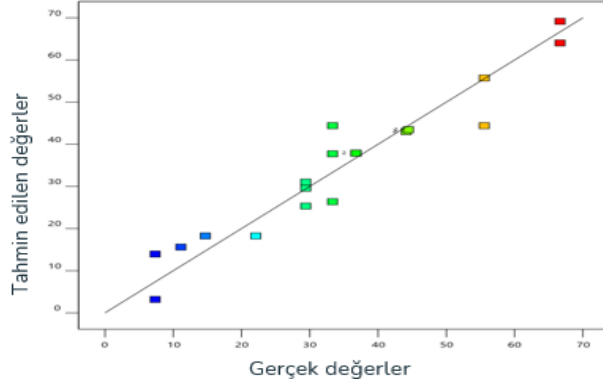
Deneysel verilerle uyumlu bir regresyon modeli tanımlanmış olmasına rağmen, faktörlerin minimum ve maksimum seviyeleri arasında sürekli olmayışı (kategorik faktörler olması) sebebiyle regresyon modeli bir yanıt yüzeyi ifade etmez. Bu nedenle üretim verimini maksimum yapan optimum faktör koşullarının regresyon modelinin

tanımladığı yanıt yüzeyi üzerinden belirlenmesi mümkün değildir. Buna göre Çizelge 4.3'te yer alan sonuçlar incelendiğinde maksimum üretim verimi için işletme koşullarının 10 g bitki, 500 mL su, 50 °C sıcaklık ve 3 sa olduğu değerlendirilmiştir. Bu koşullarda elde edilen üretim verimi de deneysel olarak %66.7 (v/v) iken Eşitlik 4.3'te yer alan regresyon modelinden %61.0 (v/v) olarak hesaplanmıştır. Çalışmada buhar distilasyonu ile uçucu yağ üretiminde kullanılan diğer bitkilerin de bu işletme koşullarında 3 tekrarlı olarak yağlarının üretilmesi gerektiği sonucuna ulaşılmıştır.

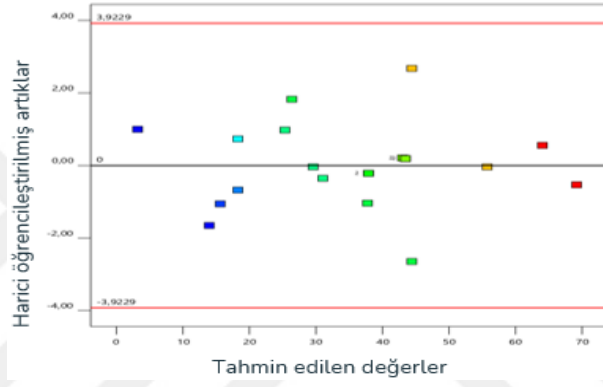
Faktörlerin kategorik olması nedeniyle yanıt değişkenlerinin 2 ve 3 boyutlu grafiksel gösterimleri elde edilemediğinden paket programdaki tanı (diagnostic) grafikleri incelenmiştir. Grafik yaklaşık olarak doğrusaldır (**Şekil 4.5**). Herhangi bir yöne eğilimin olmaması ve aykırı bir uç değer bulunmaması doğrusal regresyon ilişkisini desteklemektedir. ANOVA tablosunun görselleştirilmiş hali olan **şekil 4.6**'daki grafik incelendiğinde ise modelin önemli ölçüde anlamlılığını göstermektedir. Saçılım noktalarının sadece yatay bantların arasında olması, yani bir başka deyişle yatay bantların üstünde veya altında herhangi bir nokta bulunmaması modelin uyumluluğunu göstermektedir (**Şekil 4.7**).



Şekil 4. 5 Hata terimlerinin normal dağılım grafiği



Şekil 4. 6 Gerçek değerlere karşı tahmin edilen değerler grafiği



Şekil 4. 7 Hata terimlerine karşı tahmin edilen terimler grafiği

Çizelge 4. 6 Buhar distilasyonuyla lavantadan uçucu yağ üretiminde ana etken madde içeriği için regresyon modeli ANOVA tablosu

	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F değeri	p değeri	
Model	2217.25	7	316.75	21.16	<0.0001	Önemli
X ₂ -Su Miktarı	603.70	1	603.70	40.32	<0.0001	
X ₁ X ₂	766.79	1	766.79	51.21	<0.0001	
X ₁ X ₄	118.77	1	118.77	7.93	0.0146	
X ₂ X ₃	224.47	1	224.47	14.99	0.0019	
X ₂ X ₄	564.30	1	564.30	37.69	<0.0001	
X ₃ X ₄	99.20	1	99.20	6.63	0.0231	
X ₁ X ₃ X ₄	118.93	1	118.93	7.94	0.0145	
Hata	194.64	13	14.97			
Model Uyumsuzluğu	150.66	8	18.83	2.14	0.2087	Önemsiz
Saf Hata	43.98	5	8.80			
Toplam	2411.80	20				
R ²	0.92					
Düzeltilmiş R ²	0.88					

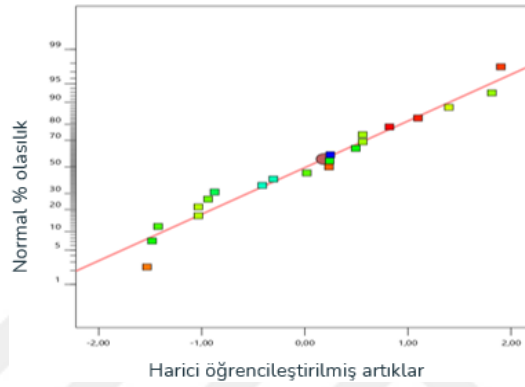
Deney tasarımıından regresyon modeli için Design Expert 12.0 paket programından elde edilen ve **çizelge 4.6**'da ANOVA tablosu incelendiğinde; regresyon modelinin anlamlı olduğu ve modelde yer alan tüm terimlerin (X_2 , X_1X_2 , X_1X_4 , X_2X_3 , X_2X_4 , X_3X_4 , $X_1X_3X_4$) yanıt üzerinde etkili olduğunu ifade edecek şekilde $p<0.05$ olduğu görülmektedir. Modelin korelasyon katsayısı (R^2) değeri 0.92 ve düzeltilmiş korelasyon katsayısı (R^2) değeri 0.88 olup 1'e yakın olması, bulunan modelin deneysel veriyi iyi ifade ettiğinin bir göstergesidir. Regresyon modeli için model uyumsuzluğu (lack of fit) önemsiz olarak elde edildiğinden regresyon modeli deneysel veriyi iyi ifade etmektedir ve işletme koşullarının ana etken madde içeriğini nasıl etkilediğini incelemek amacıyla kullanılmıştır.

Bitki miktarının (X_1), su miktarının (X_2) ve işletim süresinin (X_4) kodlanmış değerler cinsinden regresyon model denklemi **eşitlik 4.4**'te verilmiştir.

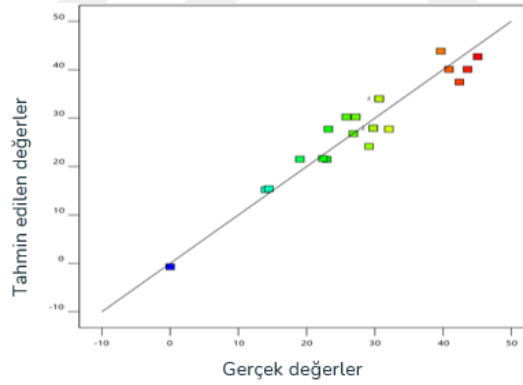
$$Y_2 = 26.84 - 5.50 X_2 + 6.25 X_1X_2 + 2.47 X_1X_4 - 3.37 X_2X_3 - 5.27 X_2X_4 - 2.23 X_3X_4 + 2.46 X_1X_3X_4 \quad (4.4)$$

Deneysel verilerle uyumlu bir regresyon modeli tanımlanmış olmasına rağmen, faktörlerin minimum ve maksimum seviyeleri arasında sürekli olmayışı (kategorik faktörler olması) sebebiyle regresyon modeli yine bir yanıt yüzeyi ifade etmez. Bu nedenle ana etken madde içeriğini maksimum yapan optimum faktör koşullarının regresyon modelinin tanımladığı yanıt yüzeyi üzerinden belirlenmesi mümkün değildir. Buna göre Çizelge 4.3'te yer alan sonuçlar incelendiğinde maksimum ana etken madde içeriği için işletme koşullarının üretim verimindeki şekilde 10 g bitki, 500 mL su, 50 °C sıcaklık ve 3 sa olduğu değerlendirilmiştir. Bu koşullarda elde edilen ana etken madde içeriği deneysel olarak %45.1 (v/v) iken **eşitlik 4.4**'te yer alan regresyon modelinden %42.7 (v/v) olarak hesaplanmıştır. Çalışmada ana etken madde içeriğini maksimize etmek için de buhar distilasyonu ile uçucu yağ üretiminde kullanılan diğer bitkilerin de bu işletme koşullarında 3 tekrarlı olarak yağlarının üretilmesi gerektiği sonucuna ulaşılmıştır. Buradan ulaşılan sonuç hem üretim verimini hem de ana etken madde içeriğini maksimize eden optimum koşul, çok amaçlı optimizasyonun bir sonucu olarak aynı deney koşulunu ifade etmektedir.

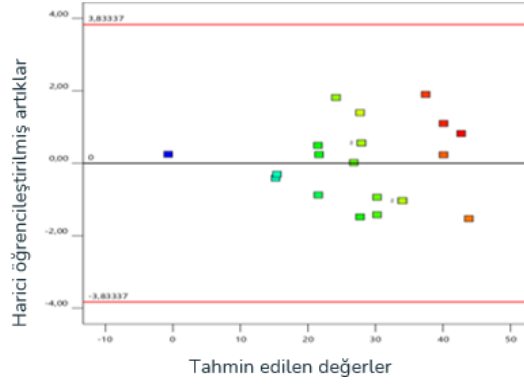
Faktörlerin kategorik olması nedeniyle yanıt değişkenlerinin 2 ve 3 boyutlu grafiksel gösterimleri elde edilemediğinden paket programdaki tanı (diagnostic) grafikleri incelenmiştir. Ana etken madde içeriği için **şekil 4.8, 4.9** ve **4.10**'da verilen grafikler incelendiğinde çıktıların üretim verimi için elde edilen çıktılarla neredeyse aynı olduğu ve üretim verimi için yapılan değerlendirmelerin ana etken madde içeriği için de değişmeyeceği görülmektedir.



Şekil 4. 8 Hata terimlerinin normal dağılım grafiği



Şekil 4. 9 Gerçek değerlere karşı tahmin edilen değerler grafiği



Şekil 4. 10 Hata terimlerine karşı tahmin edilen terimler grafiği

Tüm değerlendirmeler doğrultusunda üretim verimi ve ana etken madde içeriğini maksimize eden deney koşulunda 3 tekrarlı olarak yağları üretilen *S. officinalis*, *L. nobilis* ve *F. vulgare* bitkileri için üretim verimleri ve ana etken madde içerikleri ortalama $\pm$ standart sapma olarak verilmiş olup **çizelge 4.7**'de görülmektedir. Bitki materyalleri, deneyler için önceden hazırlanıp paketlenmiş, görselleri EK-3'te verilmiştir.

Çizelge 4. 7 Buhar distilasyonu için belirlenen optimum koşullarda adaçayı, defne ve rezene ile uçucu yağ üretimi sonuçları

Deney No #	Üretilen Yağ Miktarı, mL	Uçucu Yağ Verimi, mL/g (%)	Üretim Verimi (%)	Ana Etken Madde İçeriği (%) (1,8-cineole, trans-anethole)
1	0.15	1.8 $\pm$ 0.3	65.5 $\pm$ 10.3	27.8 $\pm$ 1.1
2	0.20			
3	0.20			
4	0.20	2.3 $\pm$ 0.6	49.6 $\pm$ 12.3	17.5 $\pm$ 4.4
5	0.30			
6	0.20			
7	0.20	1.3 $\pm$ 0.8	41.7 $\pm$ 23.9	84.6 $\pm$ 11.0
8	0.05			
9	0.15			

- Adaçayı bitkisini ve ana etken maddesi 1,8-cineole'ü simgelemektedir.
- Defne bitkisini ve ana etken maddesi 1,8-cineole'ü simgelemektedir.
- Rezene bitkisini ve ana etken maddesi trans-anethole'ü simgelemektedir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu lisansüstü tez çalışmasında; çok çeşitli alanlarda kullanılan ve öncelikli alan kapsamında bulunan ve bazı bitki materyallerinden üretilen uçucu yağların yeni bir bakış açısıyla üretim veriminin ve kendilerine has etken maddelerinin arttırılması amaçlanmıştır. Şimdiye kadar yapılan bilimsel çalışmalarda endüstriyel ölçekte en yaygın yöntem olan buhar distilasyonu yönteminin laboratuvar ölçekte destekli uygulamalarla yapıldığı çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmada literatürdeki çalışmalardan farklı olarak buhar distilasyonu yöntemi için endüstride kazanlara metal plakalar yerleştirilerek oluşturulan kademelerin distilasyon kolonuna Gooch krozeler yerleştirilerek uygulanmasının üretim verimini ve ana etken madde içeriğini önemli ölçüde arttırdığı gözlenmiştir. Yine bu çalışmada literatürdeki çalışmalardan farklı olarak verim tanımında değişiklik yapılmıştır. Kaynaklarda verim, uçucu yağ verimi şeklinde yani kuru bitki materyali başına üretilen uçucu yağ miktarı (mL/g) olarak verilmiştir. Fark edilmiştir ki her bitki materyali ve hatta aynı materyalin farklı kısımları çok çeşitli oranlarda (% , w/w) uçucu yağ barındırmaktadır. Bu yaklaşımdan yola çıkılarak her bir bitki materyalinin yağı üretilen parçasının bulundurduğu uçucu yağ oranı dikkate alınarak verim hesabı yapılmış ve hacimce (v/v) hesaplanmıştır. Uçucu yağ oranları (% , w/w) kaynaklarda g yağ/100 g bitki olarak verilmiş olup, adaçayı (*S. officinalis*) % 2.5 (Karakuş vd. 2017), defnede (*L. nobilis*) % 4.5 (Gölükçü vd. 2017), lavantada (*L. angustifolia*) % 8.0 (Katar vd. 2020) ve rezenede (*F. vulgare*) % 3.1 (Özkan ve Gürbüz 2000)'dir.

Tıbbi ve aromatik bitkilerden uçucu yağ üretmek amacıyla uygulanan distilasyon ve ekstraksiyon metotları çeşitlilik arz etmektedir. Bu yöntemlerin uçucu yağ üretim verimleri ve uçucu yağ bileşimleri de farklılık göstermektedir. Uçucu yağ eldesi kolaylıkla sağlanamamakta olup bunun sebebi uçucu yağın tıbbi ve aromatik bitkilerin farklı kısımlarında bulunması ve bitki materyallerinin yapısının birbirinden farklı olmasıdır. Bu yüksek lisans tez çalışmasında uçucu yağ üretiminde kullanılacak bitkilerin seçimi; ülkemizde bu bitkilerin yetiştikleri bölgelerin aynı olması, özellikle son yıllarda Tarım ve Orman Bakanlığı tarafından bu bitkilerin yetiştirilmesi ile ilgili desteklerin verilmesi, uçucu yağlarının aynı yöntemle üretilmesi ve yağlarının ana etken

maddelerinin kullanım alanlarının benzer oluşu kriterlerine göre yapılmış olup; bu tez çalışmasında adaçayı, defne, lavanta ve rezeneden uçucu yağ üretimi gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalara öncelikle buhar distilasyonu ve su distilasyonu yöntemleri ile aynı koşullarda denemeler yapılarak başlanmıştır. Bu denemeler için parametrelere karar verilirken yapılan literatür araştırmasından yola çıkılmıştır. Uçucu yağ üretimi proseslerinde yağ üretilcek bitki materyalinin ve çözücünün miktarı öncelikli olarak belirlenmesi gereken etkenlerken, işletim sıcaklığı ve süresinin de ciddi bir önem taşıdığı bilinmektedir. Bunlar ile ilgili kararlar alınırken sistem kısıtları (distilasyon kolonu boyu, kroze kapasitesi), kullanılan bitki materyali (örneğin; lavanta çiçeklerinin hassaslığı) ve çözücünün fiziksel özellikleri (suyun kaynama noktasının 100°C olması) göz önünde bulundurulmuştur.

Su distilasyonu için bitki materyali miktarı bir kısıt değilken, buhar distilasyonu yönteminde belli bir uzunluktaki distilasyon kolonuna yine belli bir uzunluktaki Gooch krozeler yerleştirilerek kademe oluşturulacağı ve bu krozelerin de belli miktarda bitki materyali yükleme kapasitesi olduğu için bunlar sistem için önemli kısıtlar olmuştur. Bu noktada buhar distilasyonu için sistem sınırlarının genişletilmesi düşünülmüş, ancak distilasyon kolonunun boyunun uzatılması sistemde deney yapılmasını güvenlik anlamında olumsuz etkileyeceği için mevcut koşullarda deneye devam edilmesine karar verilmiştir. Distilasyon kolonuna yerleştirilebilecek kroze kapasitesi ve her bir krozenin bitki kapasitesi 5 gram ile sınırlı olmuş, dolayısıyla maksimum 15 gram bitki ile çalışılacağı kesinleştirilmiştir. Bu koşullarda devam edilirken bitki ve su miktarı arasındaki orantı değiştirilerek bazı denemeler yapılmış, böylece en yüksek verimi sağlayan katı/çözücü oranı olan 0.02 değeri için kolonda 2 kademedede çalışılırken 10 gram bitki ve 500 mL saf su, 3 kademedede çalışılırken de 15 gram bitki ve 750 mL saf su kullanılmıştır.

Su distilasyonu ve buhar distilasyonu yöntemleri için kullanılan çözücü ve bitki miktarı, işletim sıcaklığı ve süresi aynı tutularak yapılan deneyler, üretim yönteminin verime etkisinin incelenmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir. Deneylerde bitki materyali olarak lavanta (*L. angustifolia*) çiçekleri, çözücü olarak ise saf su kullanılmıştır. Deney sonuçlarına bakıldığında, verim açısından buhar distilasyonu ile üretimde ciddi bir artış

görülmüştür. Ayrıca su distilasyonunda da buhar distilasyonunda da verimde ve ana etken madde içeriğinde iyileşme sağlamak amacıyla bitki materyaline sonikasyon ön işlemi yapıldıktan sonra uçucu yağ üretilmiştir, fakat bu ön işlem lavantadan uçucu yağ üretiminde verimde ve ana etken madde içeriğinde bir düşüşe yol açmıştır. Bu gibi sebeplerden ötürü bu lisansüstü tez çalışması boyunca gerçekleştirilen deneysel çalışmaların tümünde, buhar distilasyonu yöntemi ile uçucu yağ üretimi yapılmasına karar verilmiştir.

Lisansüstü tez çalışması kapsamında çalışılan bitkilerden üretilen uçucu yağların her biri için ana etken maddelerin belirlenmesi kaynak araştırması yoluyla kesinleştirilmiştir. Adaçayı (*Salvia officinalis*) ve defne (*Laurus nobilis*) yağları için “1,8-cineole”, lavanta (*Lavandula angustifolia*) yağı için “linalool” ve rezene (*Foeniculum vulgare*) yağı için “trans-anethole” bileşenlerinin baskın olduğu belirlenmiştir. Bu aktif bileşenlerin Sigma marka standartları çalışmaların gerçekleştirildiği laboratuvarın altyapısında mevcut olan GC’de analizlenmiş, böylelikle tüm deneysel çalışmalar boyunca kullanılan cihaz ve kolon özelliklerine özgü olan kalma süreleri tanımlanmıştır. Tanımlanan kalma süreleri sayesinde deneysel çalışmalarda üretilen yağların analizine ışık tutulmuştur.

Üretim yöntemine karar verilmesinin ardından bitki ve çözücü miktarları ile ilgili sistem kısıtlamaları dâhilinde işletim sıcaklığı ve süresinin, üretim verimi ve ana etken madde içeriğine etkisinin incelenmesi amacıyla işletme koşullarının inceleme aralığının belirlendiği bir deney seti planlanmıştır. Çözücü olarak suyun kullanıldığı bir sistem olduğu için işletim sıcaklığı maksimum 100°C olarak belirlenirken, enerji tasarrufu anlamında da minimum sıcaklık için 50°C’ye karar verilmiştir. Ayrıca maksimum sıcaklık belirlenirken de deney sisteminde kullanılan mantolu ısıtıcı ile bazı denemeler yapılmış, suyun kaynama noktası 100°C olduğu için ısıtıcı göstergesi 100°C’nin üstüne çıkartıldığında bile çözücünün sıcaklığının 98-100°C aralığında olması bu kararı vermede en önemli etken olmuştur. İşletim sıcaklıklarına karar verilmesini takiben işletim süresi ile alakalı da yine ön denemelerden edinilen gözlemler (çözücü miktarına da bağlı olarak kaynamanın başladığı zaman aralığı) ve literatürden edinilen bilgilerle (Zheljazkov vd. 2013) minimum 45 dakika, maksimum 180 dakika olacak şekilde işletim süresi planlanmıştır. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde; en yüksek verimin ve ana etken

madde içeriğinin, işletim süresi 120 ve 180 dakika olan deneylerde olduğu görülmüştür. En yüksek verim %44.4 (v/v) ve ana etken madde içeriği (% linalool) %46.7 olarak bulunmuştur. Üretim verimine ve ana etken madde içeriğine, işletim süresinin etkisi olduğu görülmüş olup, sonraki çalışmalarda bu sürelerle göre deneyler planlanmış ve gerçekleştirilmiştir.

Üretim verimi ve ana etken madde içeriğini arttırmak üzere en uygun koşulun belirlenmesine yönelik olarak, işletme koşulları inceleme aralığının belirlendiği deneylerden elde edilen sonuçlara ve deneylerde uygulanacak olan aralıklara karar verildikten sonra Design Expert 12.0 paket programından faydalanılmıştır. Buhar distilasyonu ile uçucu yağ üretimi için optimizasyon lavanta (*L. angustifolia*) için uygulanmış, bu bitki için bulunan optimum koşullarda diğer bitkilerle üretim gerçekleştirilmiştir. Bu karar alınırken üretimin aynı yöntemle yapılması ve konfigürasyondaki kısıtların bu bitkiler için de değiştirilebilir olmaması etkili olmuştur.

Sistemde bulunan kısıtlar optimizasyon çalışmasında kategorik faktör niteliği taşımaktadır. Bunun sebebi bitki için 10 ve 15 g'da çalışma zorunluluğu olmuştur. Bu sebeplerden ötürü paket programda deney tasarımı yapılırken birkaç optimizasyon yöntemi denenmiş, yapılacak olan deneylerin etkilerinin belirlenebileceği en etkili yöntem "ortogonal faktöriyel tasarım" olmuş, çok amaçlı optimizasyon yapılması amaçlanmıştır. İstenebilirlik (desirability) fonksiyonu kullanılarak yapılan tasarım yöntemi kapsamında faktörler olarak belirlenen bitki (X_1) ve çözücü (X_2) miktarı, işletim sıcaklığı (X_3) ve süresi (X_4) faktörlerinden her biri için iki seviyeli olarak çalışılmıştır. Gerçekleştirilen 21 deney sonrasında yanıt değişkenlerinden biri olan üretim verimi (Y_1) için Design Expert 12.0 paket programı çıktılarından tanı (diagnostic) grafikleri ile ANOVA tablosu incelendiğinde; bitki miktarı ve işletim sıcaklığı azaldıkça verimin arttığı belirlenmiştir. İstatistiksel inceleme yapıldığında; regresyon modeli önemli çıkmış, model uyumsuzluğu değeri (lack of fit) ile ilgili herhangi bir bilgi paket programda ANOVA tablosunda raporlanmamıştır. Model uyumsuzluğunun yorumlanamaması istenmeyen bir durumdur ve bu sebeple modeldeki terimler ile ilgili bir düzenleme yapılmıştır. Bu düzenleme sonrasında bitki miktarının ve işletim sıcaklığının azalmasının aynı şekilde üretim veriminde artış sağladığı belirlenmiştir. İstatistiksel incelemede ise

yine modelin anlamlı (significant), model uyumsuzluğunun ise öncekinden farklı olarak önemsiz (insignificant) olduğu görülmüştür. Ayrıca ANOVA tablosunda hem modelin hem de modelde bulunan tüm terimlerin p değerlerinin 0.05'ten küçük olması, incelenen faktörlerin yanıt için önemli olduğunu göstermektedir. Böylece bitki miktarı ve işletim sıcaklığının üretim verimi (Y_1) üzerine etkisinin olduğu görülmüştür. Regresyon modeli kodlanmış değerler cinsinden; $Y_1 = 35.23 - 10.13 X_1 - 10.28 X_3 - 4.59 X_3X_4 + 4.65 X_1X_2X_3 + 5.39 X_1X_2X_4$ (X^1 : Bitki Miktarı, X^2 : Su Miktarı, X^3 : İşletim Sıcaklığı, X^4 : İşletim Süresi) şeklindedir. Regresyon modelinin R^2 değeri 0.92 ve düzeltilmiş R^2 değeri 0.87 olarak bulunmuştur. Deneysel verileri iyi açıkladığı ANOVA tablosuna göre belirlenen regresyon modeline göre en yüksek üretim verimi; 10 g bitki, 500 mL saf su, 50°C işletim sıcaklığı ve 3 sa işletim süresi şartlarında regresyon modelinden %61.0 ve deneysel olarak %66.7 olarak elde edilmiştir.

Diğer yanıt değişkeni olan ana etken madde içeriği (Y_2) için Design Expert 12.0 paket programı çıktılarından tanı (diagnostic) grafikleri ile ANOVA tablosu incelendiğinde; su miktarı azaldıkça ana etken madde içeriğinin arttığı görülmüştür. İstatistiksel inceleme yapıldığında; regresyon modeli önemli çıkmış, model uyumsuzluğu değerinin önemsiz (insignificant) olduğu görülmüştür. Ayrıca ANOVA tablosunda hem modelin hem de modelde bulunan tüm terimlerin p değerlerinin 0.05'ten küçük olması, çalışılan parametrelerin model için önemli olduğunu göstermektedir. Böylece su miktarının ana etken madde içeriği (Y_2) üzerine etkisinin olduğu görülmüştür. Regresyon modeli kodlanmış değerler cinsinden; $Y_2 = 26.84 - 5.50 X_2 + 6.25 X_1X_2 + 2.47 X_1X_4 - 3.37 X_2X_3 - 5.27 X_2X_4 - 2.23 X_3X_4 + 2.46 X_1X_3X_4$ (X_1 : Bitki Miktarı, X_2 : Su Miktarı, X_3 : İşletim Sıcaklığı, X_4 : İşletim Süresi) şeklindedir. Regresyon modelinin R^2 değeri 0.92 ve düzeltilmiş R^2 değeri 0.88 olarak bulunmuştur. Deneysel verileri iyi açıkladığı ANOVA tablosuna göre belirlenen regresyon modeline göre en yüksek ana etken madde içeriği; 10 g bitki, 500 mL saf su, 50°C işletim sıcaklığı ve 3 sa işletim süresi şartlarında regresyon modelinden %42.7 ve deneysel olarak %45.1 olarak elde edilmiştir. Her iki yanıt değişkeni için de eşanlı olarak maksimizasyon amaçlanmış, bu doğrultuda elde edilen optimum koşullar belirtildiği gibidir.

Design Expert 12.0 çıktılarına göre elde edilen optimum koşullarda adaçayı (*S. officinalis*), defne (*L. nobilis*) ve rezene (*F. vulgare*) bitkileri için deneyler 3 tekrarlı olarak yürütülmüştür. Her bitki materyali için üretim verimleri ve ana etken madde içerikleri % ortalama $\pm$ standart sapma olarak verilmiştir. Adaçayı, defne ve rezene yağları için üretim verimleri sırasıyla 65.5 ± 10.3 , 49.6 ± 12.3 ve 41.7 ± 23.9 ; ana etken madde içerikleri sırasıyla 27.8 ± 1.1 1,8-cineole, 17.5 ± 4.4 1,8-cineole ve 84.6 ± 11.0 trans-anethole olarak belirlenmiştir.

Bu yüksek lisans çalışması kapsamında elde edilen verimler, üretim verimi olduğundan, literatürdeki çalışmalarda verim ise uçucu yağ verimi şeklinde verildiğinden (Baher vd. 2001, Sefidkon vd. 2006, Petropoulos vd. 2008, Zheljazkov vd. 2013, Samani vd. 2015, Moghaddam vd. 2015) farklı birimlerde olan bu sonuçların literatürle karşılaştırılması mümkün olmamıştır. Literatür ile karşılaştırma yapabilmek amacıyla elde edilen üretim verimleri (üretilen yağ miktarı, mL / üretilebilecek maksimum yağ miktarı, mL), uçucu yağ verimi birimine (üretilen yağ miktarı, mL / kullanılan bitki miktarı, g) çevrilmiştir. Sonuçlar kendi içinde incelendiğinde; bitki materyalleri arasında *üretim verimi açısından* karşılaştırma yapıldığında *en iyi sonuçlar sırasıyla lavanta ve adaçayı bitkileri* için elde edilmiştir. Uçucu yağ verimleri açısından karşılaştırma yapıldığında lavanta için ciddi bir artış olduğu, diğer bitkilerin ise verilen aralıkta olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Ana etken madde içeriği ile ilgili karşılaştırma yapılması amacıyla bu bitkilerin yağlarının bileşiminde % ana etken madde aralıkları bilgisine literatürden (Preedy 2016) ulaşılmış, deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçların bu aralıklarda bulunup bulunmadığına bakılmıştır. Adaçayı, defne, lavanta ve rezene yağları için % ana etken madde içeriği aralık halinde verilmiş olup sırasıyla %12-32 1,8-cineole, %57-59 1,8-cineole, %48-50 linalool ve %89-90 trans-anethole'dür. Üretim verimi açısından sonucun anlamlı olarak değerlendirilebileceği defne yağı için ana etken madde karşılaştırması yapıldığında, belirlenen aralığın ciddi oranda altında kaldığı, diğer 3 bitki için ise aralıkta ya da daha üzerinde olduğu görülmüştür. Defne yağı için bitkinin edinildiği kaynaktan gelen parametrelerin (toplama ve kurutma ve depolama koşulları, yetiştiği bölge vb.) veya üretim yöntemi ve koşullarının sonuçlar üzerinde etkili olduğu düşünülmüştür. Defne bitkisinin fiziki yapısı itibarıyla (kalın ve sert oluşu) ön denemelerde lavantaya uygulanan ve lavanta için negatif etki olarak sonuçlanan sonikasyon işlemine veya boyut küçültmeye

tabi tutulup yağın bulunduğu salgı cepleri veya hücreleri strese sokularak veya bitki materyalini taze halde kullanmak suretiyle uçucu yağ üretimi yapılarak ana etken madde içeriğinde iyileştirme sağlanabileceği düşünölmüştür.



KAYNAKLAR

- Adaşoglu, N., Dinçer, S., Bolat, E. 1994. Supercritical-fluid extraction of essential oil from Turkish lavender flowers. *The Journal of Supercritical Fluids*, 7, 93-99.
- Aghel, N., Yamini, Y., Hadjiakhoondi, A., Pourmortazavi, S. M. 2004. Supercritical carbon dioxide extraction of *Mentha pulegium* L. essential oil. *Talanta*, 62, 407-411.
- Agnaniet, H., Menut, C., Bessiere, J. M. 2004. Aromatic plants of tropical Africa. Part XLIX: Chemical composition of essential oils of the leaf and rhizome of *Aframomum giganteum* K. Schum from Gabun. *Flavour and Fragrance Journal*, 19, 205-209.
- Anonim. 1992. Temel Britanica. Ana Yayıncılık. 3240, Ankara.
- Anonim. 2005a. Web Sitesi: <http://bioces.tubitak.gov.tr/> Erişim Tarihi: 01.06.2020
- Anonim. 2005b. Web Sitesi: <http://www.tubitak.gov.tr/tubives/> Erişim Tarihi: 01.06.2020
- Anonim. 2019. Web Sitesi: <http://www.tuik.gov.tr/Start.do> Erişim Tarihi: 02.05.2020.
- Anonymus. 2007. WHO Monographs on Selected Medicinal Plants. WHO Graphics, 358, Malta.
- Anonymus. 2020. Web Sitesi: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/61718?lang=en®ion=TR> Erişim Tarihi: 06.08.2020
- Arabacı, O., Bayram, E. 2005. Aydın ekolojik koşullarında lavanta (*Lavandula angustifolia* Mill.)'nın bazı agronomik ve kalite özellikleri üzerine bitki sıklığı ve azotlu gübrenin etkisi. *ADÜ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 2(2), 13-19.
- Araujo, H. C., Lacerda, M. E. G., Lopes, D., Bizzo, H. R., Kaplan, M. A. C. 2007. Studies on the aroma of mate (*Ilex paraquariensis* St.Hil.) using headspace solid-phase microextraction. *Phytochemical Analysis*, 18, 469-474.
- Atalay, A.T. 2008. Konya ekolojik şartlarında yetiştirilen lavanta (*Lavandula angustifolia* L.)'da farklı dozlarda uygulanan organik ve inorganik azotlu gübrelerin verim ve kalite özellikleri üzerine etkileri. Yüksek Lisans Tezi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Ayanoğlu, F., Mert, A., Kaya, A., Köse, E. 2010. Hatay yöresinde doğal olarak yetişen defne (*Laurus nobilis* L.) bitkisinin kalite özelliklerinin belirlenmesi ve seleksiyonu, TÜBİTAK Proje No: 108O878; Hatay.

- Aydın, E. 2019. Sabit ve uçucu yağların sağlık ve kozmetikte kullanımı. Bitirme Tezi. Erciyes Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Kayseri.
- Aziz, E. E., Al-Amier, H., Craker, L. E. 2008. Influence of salt stress on growth and essential oil production in peppermint, pennyroyal and apple mint. *Journal of Herbs, Spices, Medicinal Plants*, 14, 77-87.
- Baher, F. Z., Mirza, M., Ghorbanli, M., Rezaii, M.B. 2001. The influence of water stress on plant height, herbal and essential oil yield and composition in *Satureja hortensis* L. *Flavour and Fragrance Journal*, 17, 275-277.
- Başer, K. H. C. 1998. Tıbbi ve aromatik bitkilerin endüstriyel kullanımı, Anadolu Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları, 1, 13-43.
- Başer, K. H. C. 2010. Sources of essential oil, In: *Handbook Of Essential Oils: Science, Technology and Applications*. Franz, C., Buchbauer, G. (eds), Taylor and Francis, 39-81, Florida.
- Başer, K. H. C., Buchbauer, G. 2010. *Handbook of Essential Oils: Science, Technology, and Applications*. Taylor and Francis, 994, Florida.
- Başer, K. H. C., Gülbaba, A. G., Azcan, N., Kara, M., Kırimer, N., Kürkçüoğlu, M., Özek, T., Özkurt, N. 2015. Türkiye’de yetiştirilen bazı okaliptüs (*Eucalyptus*) türlerinin uçucu yağ verim ve bileşimlerinin ve üretim teknolojilerinin belirlenmesi. *Orman Bakanlığı Dergisi*, 84, 1-68.
- Başıyigit, M., Baydar, H. 2017. Tıbbi adaçayı (*Salvia officinalis* L.)’nda farklı hasat zamanlarının uçucu yağ ve fenolik bileşikler ile antioksidan aktivite üzerine etkisi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 21(1), 131-137.
- Bayaz, M. 2014. Esansiyel yağlar: Antimikrobiyal, antioksidan ve antimutajenik aktiviteleri. *Academic Food Journal*, 12, 45-53.
- Baydar, H. 2009. Tıbbi ve aromatik bitkiler bilimi ve teknolojisi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 51, 234-235.
- Baytöre, F. 2014. Yalova ilinde farklı yüksekliklerde doğal olarak yetişen defne (*Laurus nobilis* L.) populasyonlarında bazı morfolojik ve kalite özellikleri ile ontogenetik varyabilitenin belirlenmesi. Doktora Tezi. Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.
- Beejmohun, V., Fliniaux, O., Grand, E., Lamblin, F., Bensaddek, L., Christen, P., Kovensky, J., Fliniaux, M., Mesnard, F. 2007. Microwave-assisted extraction of the main phenolic compounds in flaxseed. *Phytochemical Analysis*, 18, 275-282.

- Bilgiç, Ş. 2017. Hemşirelikte holistik bir uygulama; aromaterapi. Namık Kemal Tıp Dergisi, 1, 135-137.
- Bown, D. 1995. Encyclopedia of Herbs and Their Uses. Dorling Kindersley, 424, London.
- Boydağ, I. 2004. *Origanum onites* L. (kekik) yağ altı suyunun uçucu bileşikleri. Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Cannon, J. B., Cantrell, C. L., Astatkie, T. Zheljaskov, V. D. 2013. Modification of yield and composition of essential oils by distillation time. Industrial Crops and Products, 41, 214-220.
- Ceylan, A. 1997. Tıbbi Bitkiler (Uçucu Yağ Bitkileri). Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, 436, İzmir.
- Chaintreau, A. 2001. Simultaneous distillation-extraction: birth to maturity- review. Flavour and Fragrance Journal, 16, 136-148.
- Chalchat, J., Gary, J. C., Muhayimana, R. P. 1995. Essential oil of *Tagetes minuta* from Rwanda and France: Chemical composition according to harvesting, location, growing stage and plant part. Journal of Essential Oil Research, 7, 375-386.
- Chen, F., Zu, Y., Yang, L. 2015. A novel approach for isolation of essential oil from fresh leaves of *Magnolia sieboldii* using microwave- assisted simultaneous distillation and extraction. Separation and Purification Technology, 154, 271-280.
- Chienthavorn, O., Insuan, W. 2004. Superheated water extraction of lime peel: a comparison with conventional methods. Analytical Letters, 37(11), 2393-2409.
- Congiu, R., Falconieri, D., Marongiu, B., Piras, A., Porcedda, S. 2002. Extraction and isolation of *Pistacia lentiscus* L. essential oil by supercritical CO₂. Flavour and Fragrance Journal, 17, 239-244.
- Croteau, R. 1991. Metabolism of monoterpenes in mint (*Mentha*) species. Planta Medica, 57(1), 10-14.
- Czygan, F. C., Frohne, D., Holtzel, D., Nagell, C., Pfander, A., Willuhn, H., Buff, G. 1994. Herbal Drugs and Phytopharmaceuticals. Medpharm Scientific Publishers, 566, Stuttgart.
- Çam, M., Hışıl, Y. 2006. Basınçlı solvent ekstraksiyonu ve uygulamaları. Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi, 3, 79-86.
- Davis, P. H. 1982. Flora of Turkey and The East Aegeans Islands. Edinburgh University Press, 948, Edinburgh.

- Demirezer, Ö. 2011. FFD Monografları Tedavide Kullanılan Bitkiler. Medikal ve Nobel Tıp Kitapevi, 670, Ankara.
- Dey, B.B., Choudhuri, M. A. 1983. Effect of leaf development stage on changes in essential oil of *Ocimum sanctum* L. Plant Physiology and Biochemistry, 178, 331-335.
- Dey, A. 1985. Orthogonal Fractional Factorial Designs. John Wiley, 142, New York.
- Doğan, M., Pehlivan, S., Akaydın, G., Bağcı, E., Uysal, İ., Doğan, H. M. 2008. Türkiye’de yayılış gösteren *Salvia* L. (*Labiatae*) cinsinin taksonomik revizyonu. TÜBİTAK Proje No: 104T450; Ankara.
- Doran, J.C. 2002. Genetic improvement of eucalyptus. In: Medicinal and Aromatic Plants- Industrial Profiles. Coppen, J. J. W. (ed), Taylor and Francis, 75-101, London.
- Duke, J. A. 1987. Handbook of Medicinal Herbs, CRC Press, 677, Florida.
- Duke, J. A., Duke, P. A. K., Judith, L., Du, J. L. 2008. Handbook of Medicinal Plants of the Bible. CRC Press, 240, New York.
- Duman, H., Byfield, A. 2000. *Salvia albimaculata*. Curtis’s Botanical Magazine, 17(2), 60-65.
- Edgar, T. F., Himmelblau, D. M. 1989. Optimization of Chemical Processes. McGraw-Hill, 3-438, Singapore.
- Ekim, T., Koyuncu, M., Vural, M., Duman, H., Aytaç, Z., Adıgüzel, N. 2000. Türkiye Bitkileri Kırmızı Kitabı (Eğrelti ve Tohumlu Bitkiler). TTKD ve Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Yayınları, 246, Ankara.
- El-Keltawi, N. E. M., Abdel-Rahman, S. S. A. 2006. In vivo propagation of certain sweet basil cultivars. Acta Horticulturae, 723, 297-302.
- Ercioğlu, E. 2017. Farklı kaynaklardan elde edilen esansiyel yağlar ve baharatlarda bazı kalite özelliklerinin spektrometrik yöntemlerle tespiti. Yüksek Lisans Tezi. Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Fakhari, A. R., Salehi, P., Heydari, R., Ebrahimi, S. N., Haddad, P. R. 2005. Hydrodistillation-headspace solvent microextraction, a new method for analysis of the essential oil components of *Lavandula angustifolia* mill. Journal of Chromatography A, 1098, 14-18.
- Farhat, A., Fabiano-Tixier, A., El Maataoui, M., Maingonnat, J., Romdhane, M., Chemat, F. 2011. Microwave steam diffusion for extraction of essential oil from orange peel: kinetic data, extract’s global yield and mechanism. Food Chemistry, 125, 255-261.

- Figueiredo, A. C., Barroso, J. G., Pedro, L. G., Scheffer, J. J. C. 1997. Physiological aspects of essential oil production, In: Essential Oils: Basic and Applied Research, Franz, C., Mathe, A., Buchbauer, G. (eds), Allured Publishing, 95-107, Illionis.
- Franklin, M. F., Bailey, R. A. 1977. Selection of defining contrasts and confounded effects in two-level experiments. *Applied Statics*, 26(3), 321-326.
- Franz, C. 1972. Influence of the nutrients nitrogen and potassium on the formation of the essential oil of peppermint (*Mentha piperita* L.). *Planta Medica*, 22, 160-183.
- Franz, C. 1981. To the quality of the drug of season the spice. *Habil- Schrift*, 425, Munich.
- Franz, C., Rimpler, R. H. 1999. Obtaining biogenic drugs. *Deutscher Apotheker Verlag*, 1, 1-24.
- Franz, C. 2001. Plant Variety Rights and Specialised Plants, Conference on Plant Intellectual Property within Europe and the Wider Global Community (PIPWEG-1), 26-27 October, Abstracts Book, 131-137, Sheffield, U. K.
- Franz, C., Hoelzl, J., Voemel, A. 1978. Variation in the essential oil of *Matricaria chamomilla* L. depending on plant age and stage of development. *Acta Horticulturae*, 73, 230-238.
- Franz, C., Kirsch, C., Isaac, O. 1983. German Patent DE 3423207.
- Franz, C., Hardh, K., Haelvae, S., Mueller, E., Pelzmann, H., Ceylan, A. 1986. Influence of ecological factors on yield and essential oil of chamomile (*Matricaria recutita* L.). *Acta Horticulturae*, 188, 157-162.
- Franz, C., Glasl, H. 1976. Comparative investigations of fruit-, leaf- and root-oil of some parsley varieties. *Plant Foods For Human Nutrition*, 25(3), 253-262.
- Galipo, R. C., Canhoto, A. J., Walla, M. D., Morgan, S. L. 2002. Analysis of volatile fragrance and flavor compounds by headspace solid phase microextraction and GC/MS: an undergraduate instrumental analysis experiment. *Journal of Chemical Education*, 76(2), 245-257.
- Gancel, A.L., Olle, D., Ollitraut, P., Luro, F., Brillouet, J. M. 2002. Leaf and peel volatile compounds of an interspecific citrus somatic hybrid (*Citrus aurantifolia* Swing. x *Citrus paradisi* Macfayden). *Flavour and Fragrance Journal*, 17, 416-424.
- Ghelardini, C., Galeotti, N., Salvatore, G., Mazzanti, G. 1999. Local anaesthetic activity of the essential oil of *Lavandula angustifolia*. *Planta Medica*, 65(8), 700-703.
- Ghelardini, C., Galeotti, N., Mazzanti, G. 2001. Local anesthetic activity of monoterpenes and phenylpropanes of essential oils. *Planta Medica*, 1, 700-703.

- Goehler, I., Franz, C., Orellana, A., Rosales, C. 1997. Propagation of *Tagetes lucida* Cav. Poster WOCMAP II, Mendoza, Argentina.
- Gora, J., Lis, A., Kula, J., Staniszevska, M., Woloszyn, A. 2002. Chemical composition variability of essential oils in the ontogenesis of some plants. *Flavour and Fragrance Journal*, 17, 445-451.
- Gouyon, P.H., Vernet, P. 1982. The consequences of gynodioecy in natural populations of *Thymus vulgaris* L. *Theoretical and Applied Genetics*, 61, 315-320.
- Gölküçü, M., Tokgöz, H., Turgut, D. 2017. Defne (*Laurus nobilis*) uçucu yağ bileşimi üzerine distilasyon süresinin etkisi. *Food and Health*, 4(1), 37-42.
- Grumezescu, A. M., Holban, A. M. 2017. *Soft Chemistry and Food Fermentation*. Elsevier, 548, London.
- Guenther, E. 1948. *The Essential Oils*. Robert E. Krieger Publishing, 457, Florida.
- Gürbüz, B. 2002. Tıbbi ve aromatik bitkilerin kullanımı ve değerlendirilmesi. A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Tarla Bitkileri Anabilim Dalı Lisans Üstü Ders Notları, Ankara.
- Hashemi, S. M. B., Khaneghah, A. M., Santana A. S. 2018. *Essential Oils in Food Processing*. John Wiley and Sons, 392, New Jersey.
- Hışıl, Y. Ünlü, Z. N. 1996, Süperkritik akışkanlarla ekstraksiyon teknolojisi ve gıda sanayiindeki uygulamaları, *Gıda Teknolojisi Dergisi*, 1(8), 46-54.
- Hoeltzel, C. 1964. Relationships between the biosynthesis of essential oils and the photoperiod behavior of peppermint (*Mentha piperita* L.). Doktora Tezi. University of Tübingen.
- Horn, W., Franz, C., Wickel, I. 1988. The genetics of bisaboloids in chamomile. *Plant Breeding and Biotechnology*, 101, 307-312.
- Inoue, M., Hayashi, S., Craker, L. E. 2019. Role of medicinal and aromatic plants: past, present, and future. In: *Pharmacognosy- Medicinal Plants*. Perveen, S. (ed), Intech Open, 1-13, London.
- İnce, A. G., Karaca, M. 2015. E-microsatellite markers for some naturally occurring *Salvia* species in the Mediterranean region. *Turkish Journal of Biology*, 39(1), 69-77.
- İzgü, E. 1973. *Genel ve Endüstriyel Farmasi*. Ayyıldız Matbaası, 396, Ankara.
- Ju, Z. Y., Howard, L. R. 2003. Effects of solvent and temperature on pressurized liquid extraction of anthocyanins and total phenolics from dried red grape skin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 5207-5213.

- Kara, N., Baydar, H. 2013. Lavantanın uçucu yağ oranı ve kalitesine distilasyon suyuna eklenen katkı maddelerinin etkisi. Süleyman Demirel Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 8(2), 52-58.
- Karakuş, M., Baydar, H., Erbaş, S. 2017. Tıbbi adaçayı (*Salvia officinalis* L.) popülasyonundan geliştirilen klonların verim ve uçucu yağ özellikleri. Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü Dergisi, 26, 99-104.
- Karayel, H. B. 2019. Kütahya-Gediz koşullarında yetiştirilen rezene (*Foeniculum vulgare* Mill.) bitkisinin uçucu yağ bileşenlerinin belirlenmesi. Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi, 16, 131-135.
- Karık, Ü., Çiçek, F., Oğur, E., Tutar, M., Ayas, F. 2013. Türkiye’de yayılış gösteren defne (*Laurus nobilis* L.) popülasyonlarının meyve özellikleri. Anadolu Ege Tarımsal Araştırma Enstitüsü Dergisi, 26(1), 1-16.
- Karık, Ü., Çiçek, F., Oğur, E., Tutar, M., Ayas, F. 2015. Türkiye defne (*Laurus nobilis* L.) popülasyonlarının uçucu yağ bileşenleri. Anadolu Ege Tarımsal Araştırma Enstitüsü Dergisi, 25(1), 1-16.
- Karık, Ü., Çiçek, F., Çınar, O. 2017. Menemen ekolojik koşullarında lavanta (*Lavandula spp.*) tür ve çeşitlerinin morfolojik, verim ve kalite özelliklerinin belirlenmesi. Anadolu Ege Tarımsal Araştırma Enstitüsü Dergisi, 27(1), 17-28.
- Karık, Ü., Sağlam, A. C. 2017. Tekirdağ ekolojik koşullarında Anadolu adaçayı (*Salvia fruticosa* Mill.) popülasyonlarının verim ve kalite özelliklerinin belirlenmesi. Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü Dergisi, 26(2), 203-215.
- Katar, D., Can, M., Katar, N. 2020. Farklı lokasyonların lavandin (*Lavandula x intermedia* Emeric ex. Loisel.)’de uçucu yağ oranı ve kimyasal kompozisyonu üzerine etkisi. Uluslararası Tarım ve Yaban Hayatı Bilimleri Dergisi, 6, 546-553.
- Kaufmann, B., Rudaz, S., Cherkaoui, S., Veuthey, J. L., Christen, P. 2007. Influence of plant matrix on microwave- assisted extraction process- The case of diosgenin extracted from fenugreek. Phytochemical Analysis, 18, 70-76.
- Kaufmann, B., Christen, P. 2002. Recent extraction techniques for natural products: microwaveassisted extraction and pressurised solvent extraction. Phytochemical Analysis, 13, 105-113.
- Khajeh, M. 2011. Optimization of process variables for essential oil components from *Satureja hortensis* by supercritical fluid extraction using Box-Behnken experimental design. Journal of Supercritical Fluids, 55, 944-948.
- Khajeh, M., Yamini, Y., Sefidkon, F., Bahramifar, N. 2004. Comparison of essential oil composition of *Carum copticum* obtained by supercritical carbon dioxide extraction and hydrodistillation methods. Food Chemistry, 86, 587-591.

- Koezuka, Y., Honda, G., Tabata, M. 1986. Genetic control of phenylpropanoids in *Perilla frutescens*. *Phytochemistry*, 25, 2085-2087.
- Kokkini, S., Karousou, R., Dardioti, A., Kirgas, N., Lanaras, T. 1996. Autumn essential oils of Greek oregano (*Origanum vulgare* ssp. *hirtum*). *Phytochemistry*, 44, 883-886.
- Kubeczka, K.H., Bohn, I., Formacek, V. 1986. New constituents from the essential oils of *Pimpinella* species, In: *Progress in Essential Oil Research*. Brunke, E. J. (ed.), Walter de Gruyter, 279-298, Berlin.
- Kurowska, A. Galazka, I. 2006. Essential oil composition of the parsley seed of cultivars marketed in Poland. *Flavour and Fragrance Journal*, 21, 143-147.
- Lawrence, B.M. 1995. The isolation of aromatic materials from natural plant products, In: *A Manual on the Essential Oils and Aroma Chemicals Industries*. Silva, K. T. (eds), UNIDO, 276-288, Vienna.
- Lawrence, B.M. 2007. *The Genus Mentha*. CRC Press, 598, Florida.
- Lehotay, S. J., Lee, C. H. 1997. Evaluation of a fibrous cellulose drying agent in supercritical fluid extraction and pressurized liquid extraction of diverse pesticides. *Journal of Chromatography A*, 785, 313-327.
- Lemli, J. A. J. M. 1955. The volatile oil of *Mentha piperita* L. during the development of the plant. *Doktora Tezi*. University of Groningen, Groningen.
- Linskens, H. F., Jackson, J. F. 1997. *Modern Methods of Plant Analysis: Essential Oils and Waxes*. Springer, 276, New York.
- Lis, A., Boczek, E., Gora, J. 2004. Chemical composition of the essential oils from fruits, leaves and flowers of the Amur cork tree (*Phellodendron amurense* Rupr.). *Flavour and Fragrance Journal*, 19, 549-553.
- Lis, A., Milczarek, J. 2006. Chemical composition of the essential oils from fruits, leaves and flowers of *Phellodendron sachalinense* Sarg. *Flavour and Fragrance Journal*, 21, 683-686.
- Liu, Z., Deng, B., Li, S., Zou, Z. 2018. Optimization of solvent-free microwave assisted extraction of essential oil from *Cinnamomum camphora* leaves. *Industrial Crops and Products*, 124, 353-362.
- Lubbe, A., Verpoorte R. 2011. Cultivation of medicinal and aromatic plants for specialty industrial materials. *Industrial Crops and Products*, 34, 785-801.
- Marriott, P. J., Eyres, G. T., Dufour, J. P. 2007. Comparison of odor-active compounds in the spicy fraction of hop (*Humulus lupulus* L.) essential oil from four

- different varieties. Journal of Agricultural Food and Chemistry, 55(15), 6252-6261.
- Marotti, M., Piccaglia, R., Giovanelli, E. 1994. Effects of variety and ontogenetic stage on the essential oil composition and biological activity of fennel (*Foeniculum vulgare* Mill.). Journal of Essential Oil Research, 6, 57-62.
- Martinetti, L., Quattrini, E., Bononi, M., Tateo, F. 2006. Effect of the mineral fertilization and the yield and the oil content of two cultivars of rosemary. Acta Horticulturae, 723, 399-404.
- Massoud, H., El-Din, M. S., Hassan, R., Ramadan, A. 2002. Effect of salinity and some trace elements on growth and leaves essential oil content of thyme (*Thymus vulgaris* L.). Journal of Agricultural Research, 28, 856-873.
- Massoud, H., Franz, C. 1990. Quantitative genetical aspects of *Chamomilla recutita* L. Rauschert. Journal of Essential Oil Research, 2, 15-20.
- Menary, R.C. 1994. Factors Influencing the Yield and Composition of Essential Oils, 4emes Rencontres Internationales Section II: Nutrition, Irrigation, Plant Growth Regulators, Harvesting and Distillation, 13-15 May, Abstract Books, 116-138, Nyons, France.
- Mendes, M. L., Romano, A. 1997. In vitro cloning of *Thymus mastichina* L. field grown plants. Acta Horticulturae, 502, 303-306.
- Moghaddam, M., Pirbalouti, A. G., Mehdizadeh, L., Pirmoradi, M. R. 2015. Changes in composition and essential oil yield of *Ocimum ciliatum* at different phenological stages. European Food Research and Technology, 240, 199-204.
- Moyler, D. A. 1993. Extraction of essential oils with carbon dioxide. Flavour and Fragrance Journal, 8, 235-247.
- Mujtaba, I. M. 2004. Batch Distillation Design and Operation. Imperial College Press, 416, London.
- Mukhopadhyay, M. 2000. Natural Extracts Using Supercritical Carbon Dioxide. CRC Press, 360, Florida.
- Munsi, P. S., Mukherjee, S. K. 1986. Response of *Java citronella* (*Cymbopogon winterianus* Jowitt.) to harvesting intervals with different nitrogen levels. Acta Horticulturae, 188, 225-229.
- Nakipoğlu, M. 1993. Türkiye'nin bazı *Salvia* L. Türleri (*S. viridis* L., *S. glutinosa* L., *S. virgata* Jacq., *S. verbenaca* L., *S. argentea* L.) üzerinde karyolojik araştırmalar. Turkish Journal of Botany, 17, 157-161.

- Nicola, S., Hoeberechts, J., Fontana, E. 2006. Rooting products and cutting timing for peppermint (*Mentha piperita* L.) radication. *Acta Horticulturae*, 723, 297-302.
- Omidbaigi, R., Arjmandi, A. 2002. Effects of NP supply on growth, development, yield and active substances of garden thyme (*Thymus vulgaris* L.). *Acta Horticulturae*, 576, 263-265.
- Özel, Z. M., Gogus, F., Lewis, C. A. 2003. Subcritical water extraction of essential oils from *Thymbra spicata*. *Food Chemistry*, 82, 381-386.
- Özgen, M., Adak, M. S., Karagöz, A., Ulukan, H. 1995. Bitki Gen Kaynaklarının Korunması ve Kullanımı. IV. Teknik Tarım Kongresi Bildiri Kitabı, 1, 309-343.
- Özgüven, M., Sekin, S., Gürbüz, B., Şekeroğlu, N., Ayanoğlu, F., Erken, S. 2005. Tütün, tıbbi ve aromatik bitkiler üretimi ve ticareti. VI. Türkiye Ziraat Mühendisleri Teknik Kongresi Bildiri Kitabı, 1, 481-501, Ankara.
- Özhatay, N., Koyuncu, M., Atay, S., Byfield, A. 1997. Türkiye'nin Doğal Tıbbi Bitkilerinin Ticareti Hakkında Bir Çalışma. Doğal Hayatı Koruma Derneği Yayınları, 157, İstanbul.
- Özkan, F., Gürbüz, B. 2000. Tatlı rezene (*Foeniculum vulgare* Mili. var. *dulce*)'de bitki sıklığının verim ve verim özellikleri üzerine etkileri. *Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü Dergisi*, 9, 1-7.
- Page, S., Olds, M. 2004. *Botanica: The Illustrated A-Z of Over 10.000 Garden Plants and How to Cultivate Them*. Hardcover, 424, New York.
- Pan, S. Y., Zhou, S. F., Gao, S. H., Yu, Z. L. 2013. New perspectives on how to discover drugs from herbal medicines: CAM's outstanding contribution to modern therapeutics. *Hindawi*, 1-25.
- Petropoulos, S. A., Daferera, D., Polissiou, M. G., Passam, H. C. 2008. The effect of water deficit stress on the growth, yield and composition of essential oils of parsley. *Scientia Horticulturae*, 115, 393-397.
- Petrovska, B. B. 2012. Historical review of medicinal plants' usage. *Pharmacognosy Reviews*, 6(11), 1-6.
- Polat, Ö., Ötleş, S. 1997. Esansiyel yağların ekstraksiyon yöntemleri. *E.Ü. Mühendislik Fakültesi Dergisi*, 15(1), 155-161.
- Porta, G.D., Porcedda, S., Marongiu, B., Reverchon, E. 1999. Isolation of *Eucalyptus* oil by supercritical fluid extraction. *Flavour and Fragrance Journal*, 14, 214-218.
- Pourmortazavi, S. M., Baghaee, P., Mirhosseini, M. A. 2004. Extraction of volatile compounds from *Juniperus communis* L. leaves with supercritical fluid carbon

- dioxide: comparison with hydrodistillation. *Flavour and Fragrance Journal*, 19(5), 417-420.
- Preedy, V. R. 2016. *Essential Oils in Food Preservation, Flavor and Safety*. Elsevier, 932, San Diego.
- Ramos, L., Kristenson, E. M., Brinkman, U. A. 2002. Current use of pressurised liquid extraction and subcritical water extraction in environmental analysis. *Journal of Chromatography A*, 975, 3-29.
- Rangahau, M.K. 2001. Essential oils and their production. *Crop and Food Research*, 1, 1-39.
- Rowe, J.W. 1989. *Natural Products of Woody Plants*. Springer, 1243, Berlin.
- Sakar, M. K., Tanker, M., 1991. Fitokimyasal analizler. A.Ü. Eczacılık Fakültesi Yayınları, 67, 128-191.
- Salamon, I. 2007. Effect of the internal and external factors on yield and qualitative-quantitative characteristics of chamomile essential oil. *Acta Horticulturae*, 749, 45-64.
- Samani, S. M., Kavhouei, M. A., Pirbalouti, A. G. 2015. Growth, yield, chemical composition, and antioxidant activity of essential oils from two thyme species under foliar application of jasmonic acid and water deficit conditions. *Horticultural Science*, 56, 411-420.
- Sarker, S. D., Latif, Z., Gray, A. I. 2006. *Natural Products Isolation*. Humana Press, 76, New Jersey.
- Schulz, V., Hansel, R., Blumenthal, M., Tyler, V. E. 2004. *Rational Phytotherapy- A Reference Guide For Physicians And Pharmacists*. Springer, 437, Berlin.
- Seçmen, Ö., Gemici, Y., Leblebici, E., Görk, G., Bekat, L. 2004. Tohumlu Bitkiler Sistematigi. Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kitaplar Serisi, No: 116, 394, İzmir.
- Seçmen, Ö., Gemici, Y., Görk, G., Bekat, L., Leblebici, E. 2008. Tohumlu Bitkiler Sistematigi. Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kitaplar Serisi, 241, İzmir.
- Sefidkon, F., Abbasi, K., Khaniki, G. B. 2006. Influence of drying and extraction methods on yield and chemical composition of the essential oil of *Satureja hortensis*. *Food Chemistry*, 99, 19-23.
- Sereshti, H., Karimi, M., Samadi, S. 2009. Application of response surface method for optimization of dispersive liquid-liquid microextraction of water-soluble components of *Rosa damascena* Mill. essential oil. *Journal of Chromatography A*, 1216, 198-204.

- Shah, M., Garg, S. K. 2014. Application of 2^k full factorial design in optimization of solvent-free microwave extraction of ginger essential oil. *Journal of Engineering*, 1, 1-6.
- Shamspur, T., Mohamadi, M., Mostafavi, A. 2012. The effects of onion and salt treatments on essential oil content and composition of *Rosa damascena* Mill. *Industrial Crops and Products*, 37, 451-456.
- Singab, A. N. 2012. Medicinal and aromatic plants. *Medicinal Aromatic Plants*, 1, 1-2.
- Slikkerveer, L.J. 2006. The challenge of non-experimental validation of MAC plants. In: Bogers, R.J., Craker, L.E., Lange, D. (Eds.), *Medicinal and Aromatic Plants: Agricultural, Commercial, Ecological, Legal, Pharmacological and Social Aspects*. Springer, 28, Dordrecht.
- Smith, R.M. 2002. Extractions with superheated water. *Journal of Chromatography A*, 975, 31-46.
- Sobti, S.N., Pushpangadan, R. K., Thapa, S.G., Aggarwal, V.N., Atal, C. K. 1978. Chemical and genetic investigations in essential oils of some *Ocimum* species, their F1 hybrids and synthesized allopolyploids. *Lloydia*, 41, 50-55.
- Sodeifian, G., Sajadian, S. A. 2016. Investigation of essential oil extraction and antioxidant activity of *Echinophora platyloba* DC. using supercritical carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, 121, 52-62.
- Sönmez, Ç., Okkaoğlu, H. 2019. The effect of diurnal variation on some yield and quality characteristics of lavender (*Lavandula angustifolia* Mill.) under Çukurova ecological conditions. *Turkish Journal of Agriculture- Food Science and Technology*, 7(3), 531-535.
- Stojanoski, N. 1999. Development of health culture in Veles and its region from the past to the end of the 20th century. *Veles Society of Science and Art*, 1, 13-14.
- Şafak, İ., Okan, T. 2004. Kekik, defne ve çam fıstığının üretimi ve pazarlaması, *DOA Dergisi*, 10, 101-129.
- Şahin, B. 2013. Farklı ekim zamanlarında yetiştirilen bazı tıbbi bitkilerin verim ve kalite özelliklerinin belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Şanlı, A., Karadoğan, T., Baydar, H. 2008. Doğal olarak yetişen tatlı rezene (*Foeniculum vulgare* Mill. var. dulce)'nin farklı büyüme ve gelişme dönemlerinde uçucu yağ miktarı ile bileşenlerinin belirlenmesi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi* 3(2), 17-22.
- Taguchi, G., Phadke, M. S. 1989. *Quality Engineering Through Design Optimization*. Wadsworth& Brooks/Cole, 77-96, Ohio.

- Tandon, N., Yadav, S. S. 2016. Contributions of Indian council of medical research (ICMR) on medicinal plants. *Journal of Ethnopharmacology*, 3, 1-16.
- Tanker, M., Tanker, N. 1985. Uçucu Yağlar- Farmakognozi. Ankara Üniversitesi Yayınları, 440, Ankara.
- Tekin, K., Akalın, M. K., Şeker, M. G. 2015. Ultrasound bath-assisted extraction of essential oils from clove using central composite design. *Industrial Crops and Products* 77, 954-960.
- Thapa, B. B. 1989. Extraction of essential oil, National Workshop on Chemical Investigation and Processing of Aromatic Plants, 6-7 November 1989, Nepal.
- Toplak, G. 2005. Domestic Medicinal Plants. Mosaic Book, 29-60, Zagreb.
- Tsiri, D., Kretsi, O., Chinou, I. B., Spyropoulos, C. G. 2003. Composition of fruit volatiles and annual changes in the volatiles of leaves of *Eucalyptus camaldulensis* Dehn. growing in Greece. *Flavour and Fragrance Journal*, 18, 244-247.
- Tunçtürk, R., Tunçtürk, M., Türközü, D. 2011. Van ekolojik koşullarında değişik azot ve fosfor dozlarının rezene (*Foeniculum vulgare* Mill.)’de verim ve kalite üzerine etkisi. *YYÜ Tarım Bilimleri Dergisi*, 21(1), 19-27.
- Ünlü, N., Hışıl, Y. 1997. Kapiler gaz kromatografisi ile birleştirilmiş süperkritik akışkan ekstraksiyonu (SFE/GC) ve bu sistemin aroma malzemelerinin analizinde kullanımı. *Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, 15(1), 203-221.
- Vas, G., Vekey, K. 2004. Solid-phase microextraction: a powerful sample preparation tool prior to mass spectrometric analysis. *Journal of Mass Spectrometry*, 39, 233-254.
- Vernet, P., 1976. Genetic and ecological analysis of the variability of the essence of *Thymus vulgaris* L. (*Labiata*), Doktora Tezi, University of Montpellier, France.
- Walker, J. B., Sytsma, K. J. 2007. Staminal evolution in the genus *Salvia* (*Lamiaceae*): molecular phylogenetic evidence for multiple origins of the staminal lever. *Annals of Botany*, 100, 375-439.
- Wang, H., Liu, Y., Wei, S., Yan, Z. 2012. Application of response surface methodology to optimise supercritical carbon dioxide extraction of essential oil from *Cyperus rotundus* Linn., *Food Chemistry*, 132, 582-587.
- Werker, E. 1993. Function of essential oil-secreting glandular hairs in aromatic plants of the *Lamiaceae*. *Flavour and Fragrance Journal*, 8, 249-255.
- Wijesekera, R. O. B. 1991. The Medicinal Plant Industry. CRC Press, 210, New York.

- Wijesekera, R. O. B. 1993. Practical Manual on The Essential Oils Industry, Agrotechnology, Processing, and Quality Assesment. UNIDO, 378, Vienna.
- Wijesekera, R., Jajewardene, A. L., Rajapakse, L. S. 1974. Composition of the essential oils from leaves, stem bark and root bark of two chemotypes of cinnamom. Journal of the Science of Food and Agriculture, 25, 1211-1218.
- Wilson, D. T., Praveen, K. S., O'Keeffe, M. 1995. Modeling customer retention as a relationship problem. Working Paper No: 13. Pennsylvania State University, Pennsylvania.
- Worku, T., Bertoldi, M. 1996. Essential oils at different development stages of Ethiopian *Tagetes minuta* L. In: Essential Oils: Basic and Applied Research. Franz, C., Mathe, A., Buchbauer, G. (eds), Allured Publishing, 339-341, Illionis.
- Yamini, Y., Khajeh, M., Bahramifar, N., Sefidkon, F., Pirmoradei, M. 2005. Comparison of essential oils compositions of *Ferula assafoetida* obtained by supercritical carbon dioxide extraction and hydrodistillation methods. Food Chemistry, 91, 639-644.
- Yaylı, N. 2013. Uçucu Yağlar ve Tıbbi Kullanımları. İlaç Kimyası, Üretimi, Teknolojisi, Standardizasyonu Kongresi. 29-31 Mart 2013. Kimyagerler derneği yayınları. (1-9), Antalya.
- Young, S. 2003. Distillation Principles and Practices. Watchmaker Publishing, 544, London.
- Zargari, A. 1991. In: Medical Plants 1. Tehran University Publication, 514, Tehran.
- Zheljazkov, V. D., Nielsen, N. 1996. Studies on the effect of heavy metals (Cd, Pb, Cu, Mn, Zn and Fe) upon the growth, productivity and quality of lavender (*Lavandula angustifolia* Mill.) production. Journal of Essential Oil Research, 8; 259-274.
- Zheljazkov, V.D., Kovatcheva, N., Stanev, S., Zheljazkova, E. 1997. Effect of heavy metal polluted soils on some qualitative and quantitative characters of mint and cornmint. In: Essential Oils: Basic and Applied Research. Franz, C., Mathe, A., Buchbauer, G. (eds), Allured Publishing, 128-131, Illionis.
- Zheljazkov, V. D., Cantrell, C. L., Astatkie, T., Jeliaskova, E. 2013. Distillation time effect on lavender essential oil yield and composition. Journal of Oleo Science, 62, 195- 199.

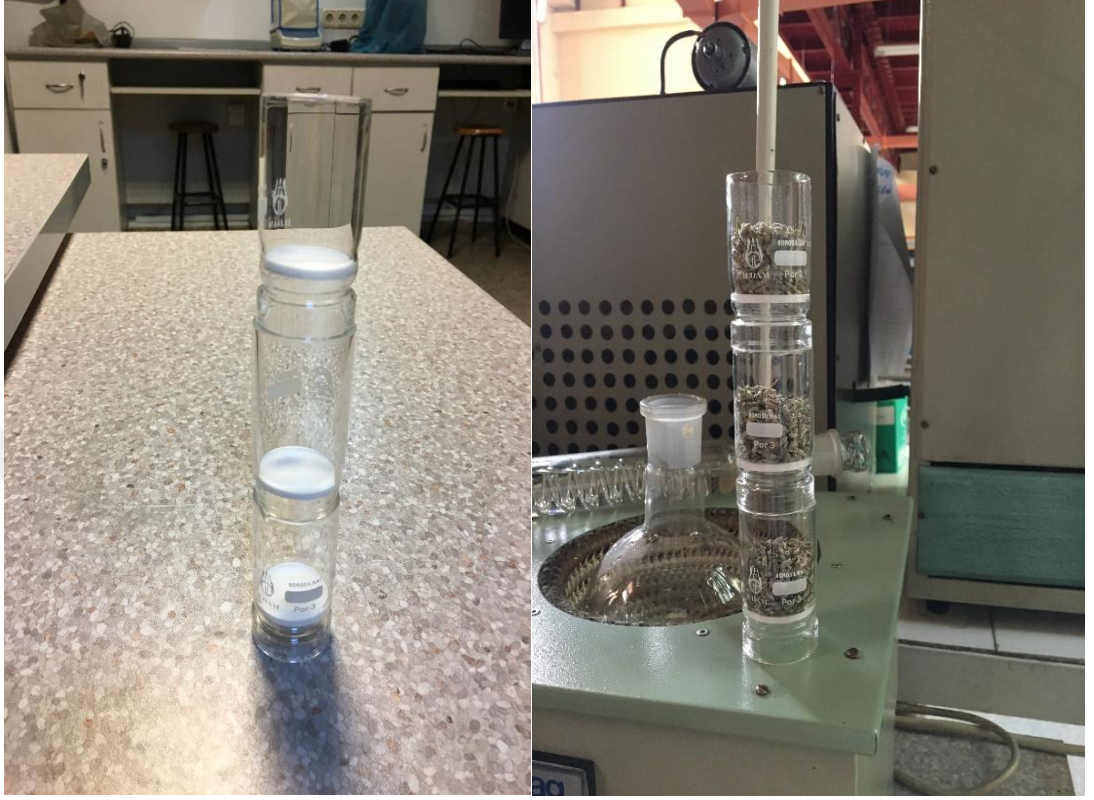
EKLER

EK 1 Deneysel çalışmalarda kullanılan Gooch krezeler

EK 2 Sıcaklık profilinden elde edilen uçucu yağların çözeltileri

EK 3 Tekrarlı deneyler için hazırlanan bitki materyalleri

EK 1 Deneysel çalışmalarda kullanılan Gooch krozeler ve kolondaki yerleşimi



EK 3 Tekrarlı deneyler için hazırlanan bitki materyalleri

